Ueber die Absorptionsspektra des komprimierten Sauerstoffes im Sichtbaren und im Ultravioletten.

Inaugrual-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Helmut Salow

Potsdam

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1935

Tag der Promotion: 16. Oktober 1935

Günthers Buchdruckerei, Saalfeld (Ostpr.)

216

Referenten:
Professor Bodenstein
Professor Wehnelt

Einleitung

Die Absorption des Sauerstoffes im Gebiet des sichtbaren Spektrums hat schon seit den Anfängen der spektroskopischen Wissenschaft großes Interesse beansprucht. Aus der Fülle des im neunzehnten Jahrhundert gesammelten Tatsachenmaterials seien nur die Arbeiten von Janssen (1) und Liveing und Dewar (2) angeführt, die als erste die Absorption des Sonnenlichtes in der Atmosphäre mit der Sauerstoffabsorption im Laboratorium bei langen Wegstrecken und hohen Drucken verglichen haben. Sie entdeckten unter anderem, daß die im Sichtbaren gelegenen, diffusen Spektren nicht dem Beerschen Gesetz (Druck mal Weglänge maßgebend für die Absorption) folgten. Auch Warburg (3), der den Absorptionskoeffizienten bei 2530 und 2090 AE gemessen hat, findet erhebliche Abweichungen davon.

Die von Janssen (1) für einige Banden des O_2 gefundene quadratische Absorption (Druck zum Quadrat mal Weglänge maßgebend für die Absorption) wurde wohl zuerst von E. Baur (4) in Zusammenhang mit der Existenz von O_4-Molekülen gebracht. Finkelnburg und Steiner (5), die die Absorption der sogenannten Tripletbanden des O_2 im Ultravioletten zwischen 2900 und 2400 AE verfolgen, stellen eine quadratische Druckabhängigkeit in diesem Gebiet fest und ordnen die Absorption einem durch van der Waals-Kräfte schwach gebundenem O_4 zu.

Ueber den flüssigen Sauerstoff liegen in neuerer Zeit ebenfalls zahlreiche Untersuchungen vor. Lewis (6), Mc Lennan (7), Wulf (8) und Guillien (9, 10) finden neben anderen dieselben Banden, wie man sie auch im komprimierten Zustande beobachtet. Hierbei ist es Ellis und Kneser (11) gelungen einiges Licht in die Systematik der beobachteten Spektren zu bringen. Sie fanden im Ultrarot einen von Mulliken vorausgesagten Term des O_2-Moleküls und konnten die zwischen 6300 und 3200 AE liegenden

Banden als Kombinationen dieses $^1\Delta$ Termes und des $^1\Sigma$Termes deuten. Auch sie verlangen, daß die Absorption in einem O_4 vor sich geht. In den Arbeiten über den flüssigen Sauerstoff wird nur von Guillien (10) eine qualitative Untersuchung des Absorptionsgesetzes vorgenommen.

Finkelnburg und Steiner haben in ihrer Arbeit (Seite 70) gezeigt, wie man aus der Druckabhängigkeit eines Gases auf den der Absorption zu Grunde liegenden Elementarprozeß schließen kann. Die beim komprimierten Sauerstoff schon lange bekannten eigentümlichen Absorptionsverhältnisse legen es nahe, diesen als erstes Beispiel für eine solche Untersuchung zu wählen. In Verfolgung dieses Programms maßen sie die Absorption des Tripletsystems in Abhängigkeit vom Druck.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst diese Untersuchungen durch weitere Messungen vervollständigt. Außerdem wurden die Messungen auf das gesamte Absorptionsgebiet des gasförmigen Sauerstoffes zwischen 7600 und 2300 AE ausgedehnt, wobei gleichzeitig die Wellenlängen der Maxima bestimmt wurden.

Um näheren Aufschluß über die Absorption zu gewinnen, die nicht dem Beerschen Gesetz folgt, ist es nötig zu prüfen, ob auch Fremdgase einen Einfluß auf diese Absorption des O_2 besitzen. Dadurch ist es möglich, die Frage zu entscheiden, ob für die Deutung der Spektren eine Annahme von O_4-Molekülen notwendig ist oder nicht. Der Vollständigkeit halber wurden auch die dem Beerschen Gesetz folgenden Banden auf eine etwaige Beeinflussung durch Fremdgas geprüft.

Ein Hilfsmittel bei der Zuordnung der Spektren ist die Bestimmung der molaren Absorptionskoeffizienten, die für jede Bande auf das Mol der die Absorption hervorrufenden Zentren bezogen werden müssen.

In ihrer Arbeit nehmen Finkelnburg und Steiner einen Vergleich des Tripletsystems mit dem von Herzberg (12) gefundenen Bandensystem vor. Um diesen Vergleich zu vervollständigen, wurde dieses System einer genaueren Untersuchung der Wellenlängen und seiner Absorptionsverhältnisse unterzogen.

Teil I

Die Kombinationsbanden

Experimentelle Anordnung.

Druckrohre. Die für die Messungen verwandte Apparatur besaß Absorptionsrohre von folgender Art:

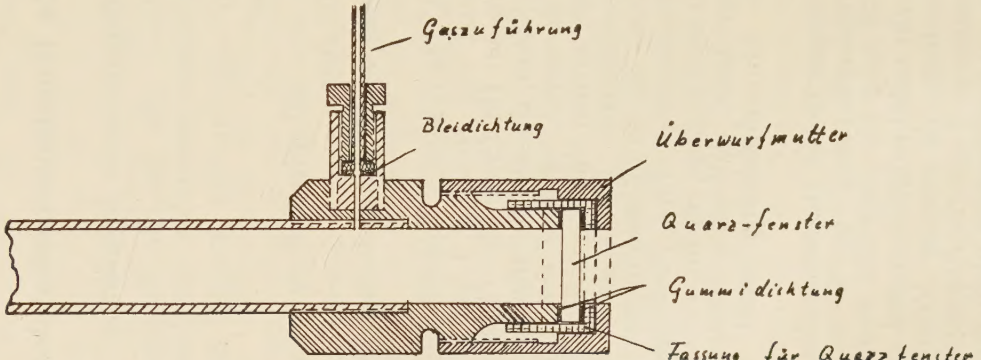
1. ein Rohr von 21 cm Länge, Belastungsgrenze 1000 Atm
2. ein Rohr von 200 oder 240 cm Länge, Belastungsgrenze 200 Atm
3. zwei Rohre von 250 cm Länge, Belastungsgrenze 30 Atm

Hochdruckventil, Druckrohre, Verbindungs- und Ansatzstücke und Fenster von Nummer 1 und 2 sind von Finkelnburg und Steiner (5) (Seite 72—73) beschrieben. Die beiden anderen Rohre, die nur für niedrige Drucke bis zu 30 Atm bestimmt waren, besaßen eine lichte Weite von 2 cm und wurden an den Enden mit planen, 5 mm dicken Quarzplatten verschlossen. Eine Ueberwurfmutter drückt die Quarzscheiben, die in Gummiringen lagern, auf die plangedrehten Rohrenden. Eine Messingfassung für die Quarzfenster mit zwei Zapfen, die in zwei eingefrästen Rinnen laufen, sorgt dafür, daß beim Anziehen der Ueberwurfmutter die Gummidichtung nicht verdreht wird. (Figur 1).

Wenn alle langen Rohre hintereinander geschaltet wurden, stand ein Absorptionsweg von 740 cm zur Verfügung, in den bis zu 30 Atm O_2 eingefüllt werden konnte. Die Rohre wurden sehr stabil aufgehängt und mit den Wänden des Raumes verstrebt, da manche Versuchsreihen einen Zeitraum von mehreren Tagen in Anspruch nahmen, während dessen sich der Strahlengang nicht verschieben durfte.

Die Druckmessung geschah mit technischen Manometern von Schäfer und Budenberg.

Figur 1



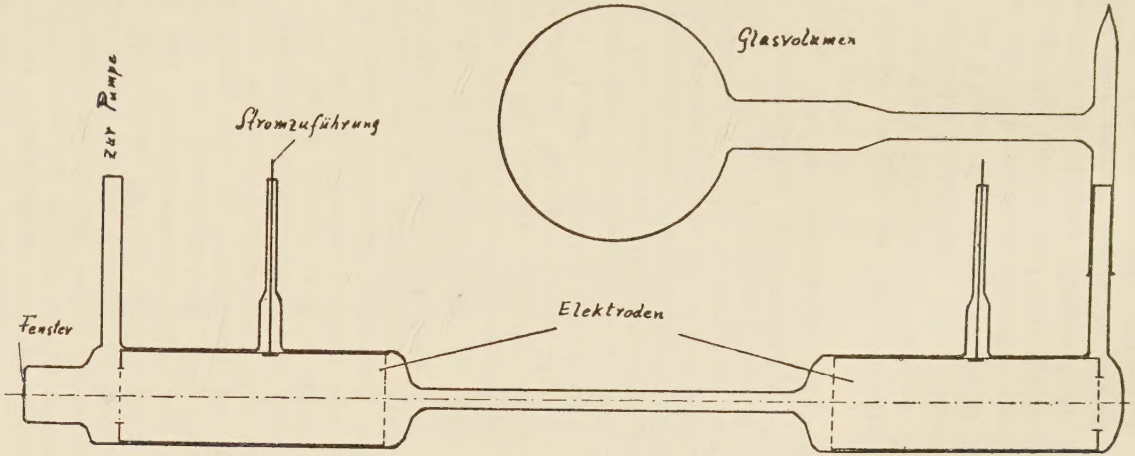
Absorptionsrohr-Kopf

Lichtquelle. Als Lichtquelle diente im Sichtbaren eine normale 100-Wattlampe mit mattierter Oberfläche. Um im Ultravioletten noch genügend Licht durch die kleine Oeffnung des Rohres zu bekommen, wurde eine Wasserstofflampe gebaut mit hoher Belastungsgrenze. (Figur 2). Die ganze Lampe besteht aus Quarzglas, das von außen mit fließendem Wasser gekühlt wird. Die großen Elektroden aus Aluminiumblech liegen zur besseren Kühlung direkt an der Quarzwand an. Die Elektroden haben dieselbe Richtung wie das Leuchtrohr, es wird also durch die Elektroden hindurch beobachtet. Dies beeinflußt nicht allein die Intensität günstig, sondern hat auch raumsparende Vorteile. Die ganze Lampe sitzt in einem Wasserkasten, in den von unten das Wasser zufließt und aus dem es von oben durch einen Ueberlauf abgesaugt wird. Ein größeres Glasvolumen ist angeschlossen, um das frühzeitige Hartwerden der Röhre zu verhindern.

Wenn der Wasserstoff durch ein auf schwache Rotglut erhitztes Palladiumröhrchen eingelassen wurde, zeigte die Lampe im Kontinuum keinerlei Emissionslinien von Verunreinigungen. Bei etwa 1 mm Hg Druck brannte die Lampe sehr ruhig und strahlte ein intensives H_2-Kontinuum aus. Die benötigte Spannung betrug rund 1 000 Volt, die von einem Hochspannungstransformator geliefert wurde, dessen Primärseite über einen Regulierwiderstand am 220 Volt-Wechselstromnetz lag. Die Elektroden wurden vorher sorgfältig ausgeheizt. Dies konnte sehr einfach von außen so geschehen, daß bei ständigem Pumpen die Quarzwand mit einer gewöhnlichen Gebläseflamme bis zur Rotglut erhitzt wurde. Die so behandelten Elektroden gaben später kein Gas mehr ab.

Die Lampe brannte im Dauerbetriebe mit einer Leistung bis zu zwei Kilowatt, es flossen dann etwa zwei Ampere durch das Leuchtrohr. Eine höhere Belastung ließ sich auf die Dauer nur deswegen nicht aufrechterhalten, weil dann die Aluminiumelektroden stark zu zerstäuben begannen und die Quarzwand und später auch das Fenster mit einer undurchsichtigen Metallschicht bedeckten. Bei anhaltender sehr starker Belastung traten im Kontinuum Si-Linien auf. Das Si stammte vermutlich aus der Quarz-

Figur 2



Wasserstoff-Lampe Massstab 1 : 2

wand, an der die H-Atome besonders an den mit Metall bestäubten Stellen rekombinieren.

Bei quantitativen, photometrischen Aufnahmen wurde besonders die Konstanz der Lichtquelle kontrolliert. Der Lampenstrom zeigte bei höherer Belastung unregelmäßige Schwankungen bis zu 1 %, meßbare Aenderungen in der Schwärzung der Platte machten sich dadurch nicht bemerkbar.

Spektrograph und Meßmethode. Für die Aufnahmen standen folgende Spektrographen zur Verfügung: Im Sichtbaren ein kleiner Glasspektrograph von Schmidt und Haensch mit Rutherfordprisma und ein Steinheil-3-Prismenapparat, dessen Dispersion bei 5000 AE 12 AE/mm betrug. Im ultravioletten Gebiet wurde mit einem Steinheil-Quarzspektrographen photographiert mit einer Dispersion von 9 AE/mm bei 2500 AE.

Im Sichtbaren wurden im allgemeinen mit der Agfa-Superpanplatte Aufnahmen gemacht. Auch Perutz-Grünsiegel und Agfa-Isochrom wurden benutzt. Für das Ultraviolette bewährte sich besonders die Lumière-Opta-Platte.

Der Aufbau der Apparatur war der übliche für quantitative Absorptionsaufnahmen. Das Licht der Lichtquelle, durch eine Linse annähernd parallel gemacht, durchsetzt das Absorptionsrohr und wird durch eine weitere Sammellinse auf den Spalt des Spektrographen vereinigt. Um das bei langen Lichtwegen fast punktförmige Bild der Lichtquelle auf dem Spalt auseinander zu ziehen, wurde hinter die abbildende Linse noch eine Zylinderlinse gesetzt, deren Achse parallel zum Spalt stand. Im allgemeinen wurde mit einer Spaltbreite von 0,02 mm gearbeitet. Ein rotierender Sektor, der 1500 Umdrehungen in der Minute machte, konnte in den Strahlengang gestellt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Absorptionsverlaufes der O_2-Banden wurde eine photographisch-photometrische Methode benutzt. Nach einer Versuchsreihe von verschiedenen Sauerstoffdrucken, die alle mit gleichen Belichtungszeiten vorgenommen wurden, wurden mit leerem Gefäß Schwärzungsmarken mit dem rotierenden Sektor auf die photographische Platte gedruckt. Aus den Photometerkurven wurde nun für eine bestimmte Wellenlänge mit Hilfe der den Sektorstufen entsprechenden Schwärzungen

ein Intensitäts-Schwärzungs-Diagramm gezeichnet, an dem die Intensitätsschwächung einer beliebigen Ordinate durch graphische Interpolation abgelesen werden konnte. Sämtliche Aufnahmen wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt photometriert. Um die konstante Empfindlichkeit des Photometers zu prüfen, wurden nach jeder Aufnahme zwei Stufen eines Stufenkeiles registriert.

Die mit dieser Methode erreichbare Fehlergrenze beträgt wegen der ungleichmäßigen Schichtdicke der photographischen Platte für den einzelnen Meßpunkt etwa 5 % solange man im günstigen Schwärzungsbereich der Platte arbeitet, in dem die Schwärzung proportional dem Logarithmus der auffallenden Intensität ist. Gerät man aber in den nicht mehr linearen Teil der Schwärzungskurve, in das Gebiet der Ueber- oder Unterbelichtung, so können die Fehler leicht ein Vielfaches davon betragen. Es wurde deswegen die passende Belichtungszeit sorgfältig ermittelt und auf eine günstige Entwicklung der Platten geachtet.

Als Vergleichsquelle für die Wellenlängenbestimmung diente ein wassergekühlter Vakuum-Eisenbogen. Bei einem Druck von etwa 20 mm Hg brannte mit 3 Ampere ein etwa 1 cm langer, ruhiger Bogen, dessen Mitte ausgeblendet wurde. Um Verschiebungen der Eisenlinien gegen die Absorptionslinien oder Banden durch verschiedenen Strahlengang im Spektrographen zu vermeiden, wurde der Eisenbogen durch das Absorptionsrohr hindurch photographiert. Das Eisen und das Sauerstoffspektrum wurden durch geeignete Spaltblenden so übereinander photographiert, daß sich beide Spektren im mittleren Teil überdeckten. Da das Maximum der breiten Absorptionsbänder im Meßmikroskop nicht zuverlässig bestimmt werden kann, wurden solche Maxima stets photometriert. Das Eisenspektrum wurde darüber photometriert, wobei zwei feine, an den Enden über beide Spektren geritzte Striche die Gewähr gaben, daß keine Verschiebung der Spektren gegen einander stattgefunden hatte. So konnte die Meßgenauigkeit der breiten Bänder in einigen Fällen auf ein AE gesteigert werden.

Die atmosphärischen Sauerstoffbanden.

Die atmosphärischen Sauerstoffbanden gehören zu dem Uebergang $^3\Sigma \longrightarrow {}^1\Sigma$ im Sauerstoff. (Literaturangaben unter (13), (14)). Sie treten bei langen Luftwegen in Absorption auf. Die beiden stärksten Banden gehen im Grundzustand von v'' = o nach v' = o, A-Bande ($\lambda = 7620$) oder v' = 1, B-Bande ($\lambda = 6880$). Auch im flüssigen Sauerstoff wurden die Banden beobachtet. (6), (7), (9). Von diesen kann die A-Bande im 240 cm Rohr schon bei 20 Atm deutlich beobachtet werden, während die B-Bande etwa bei 60 Atm hervortritt. Die Aufnahmen wurden mit der Agfa-Infrarotplatte 730 $\mu\mu$ gemacht. Mit einer Dispersion von 48 AE/mm in diesem Gebiet gelang es bei niedrigem Druck den langwelligen Zweig der A-Bande teilweise aufzulösen. Bei steigendem Druck wurde die Rotationsstruktur immer verwaschener, um bei 80 Atm völlig zu verschwinden. Die A-Bande besteht dann aus zwei kontinuierlichen Bändern, die dem R- und P-Zweig der aufgelösten Bande entsprechen. Den quantitativen Absorptionsverlauf in der A- und B-Bande zeigt Figur 3. Er gilt für die mittleren Rotationslinien der R-Zweige für $\lambda = 7600$ und $\lambda = 6872$ AE.

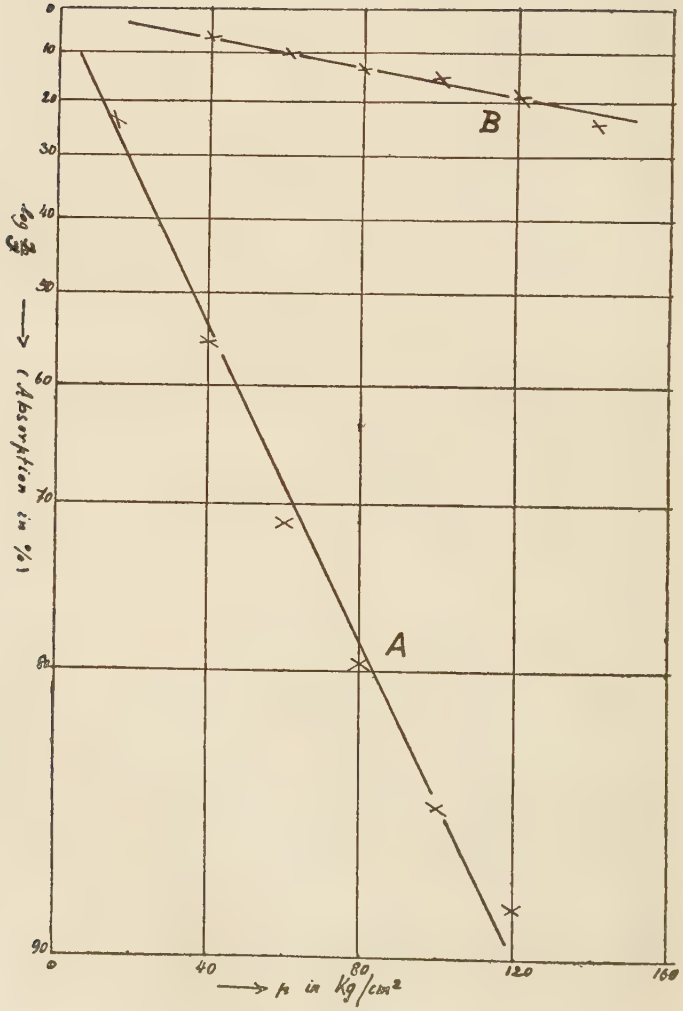
Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt für eine normale Absorption:

$$\log I_0/I = \alpha' \cdot p \cdot \ell$$

Hierin bedeuten I_0 die auffallende und I die durchgelassene Intensität, α' den Absorptionskoeffizienten und p den Druck des absorbierenden Gases. ℓ ist die Absorptionsweglänge. In Figur 3 und in allen folgenden Figuren wurde stets $\log I_0/I$ als Ordinate aufgetragen. Der Anschaulichkeit halber wurde an die Stelle, die der durchgelassenen Intensität I entspricht, gleich die prozentische Absorption A angeschrieben, die definiert ist durch: $A = (I_0-I)/I_0.100$. Bei der A- und B-Bande gilt in dem untersuchten Bereich das Gesetz; es liegt zwischen $\log I_0/I$ und p ein linearer Zusammenhang vor.

Der Einfluß von Fremdgas (es wurden zu 30 Atm O_2 bis zu 100 Atm N_2 zugegeben) äußert sich nur in einer zunehmenden Verschmierung der Rotationsstruktur. Eine Absorptionserhöhung tritt in den Banden dabei nicht auf.

Figur 3


B
A
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
0
40
80
120
160
→ p in kg/cm²
→ Absorption in %

Das Produkt $\alpha' \, l$ ist leicht aus den Zeichnungen zu entnehmen. Es wird durch die Neigung der Geraden im $\log I_0/I$,p- Diagramm dargestellt. Der molare Extinktionskoeffizient α_m ist durch die Gleichung definiert:

$$\log^{10} I_0/I = \alpha_m \cdot c \cdot l$$

in der c die Konzentration der absorbierenden Zentren in Mol/cm³, l die Absorptionsweglänge in cm ist. α_m geht aus $\alpha' \, l$ hervor durch die Gleichung:

$$\alpha_m = (\alpha' . \, l) \cdot V/l,$$

wenn V = 22415 cm³ das Molvolumen bedeutet. Die Koeffizienten gelten für das Maximum der Absorption, für die stärksten Rotationslinien der R-Zweige. Es ergibt sich mit den Werten 90 % Absorption bei 116 Atm O_2 (= 120 Kg/cm²) und 240 cm Weglänge ein $\alpha' l$ -Koeffizient für die A-Bande von

$$\alpha' l = \log (100/10). \, 1/116 = 8{,}62. \, 10^{-3}$$

mithin

$$\alpha_m = 8{,}62.10^{-3}.22400 : 240 = 0{,}80$$

Für die B-Bande findet man entsprechend:

$$\alpha_m = 0{,}074$$

Die Absorptionskoeffizienten der anderen atmosphärischen Banden müssen viel geringer sein, da bei den hier verwandten Drucken noch keine Andeutung derselben vorhanden war.

Die Kombinationsbanden des O_2

Im Jahre 1886 fand Janssen (1) bei seiner Untersuchung des komprimierten Sauerstoffes mehrere breite Absorptionsbänder im Sichtbaren, die nicht im Absorptionsspektrum der Sonne nachweisbar waren. (Hermann (15) konnte die beiden stärksten Banden im Spektrum der untergehenden Sonne nachweisen.) Er schloß daraus, daß die Absorption nicht dem Beerschen Gesetz folgen könne, und konnte auch qualitativ zeigen, durch Variation von Weglänge und Druck, daß die Absorption mit dem Quadrat des Druckes ansteigt. Dieselben Banden und noch einige andere werden auch im flüssigen Sauerstoff

beobachtet und sind dort von Mc Lennan (7), Ellis und Kneser (11) und Guillien (9) gemessen worden. Ellis und Kneser geben eine Deutung der Banden. Sie konnten durch Kombinationsbeziehungen nachweisen, daß die Banden durch gleichzeitige Anregung zweier Elektronenterme in einem Absorptionsakt entstehen. Als Bandenträger nehmen sie dabei ein O_2-O_2-Stoßpaar oder ein O_4 an.

Unter ‚Kombinationsbanden' werden im folgenden alle die Banden verstanden, die im Stoß zweier O_2 oder in einem O_4 durch gleichzeitige Aenderung der Elektronen- und Schwingungsquantenzahlen der beiden O_2-Moleküle entstehen.

Es sollen im weiteren möglichst genaue Wellenlängen der Maxima der Kombinationsbanden gegeben werden, ferner soll die Eigendruckabsorption der Banden quantitativ verfolgt und die Ellis und Knesersche Hypothese durch den Einfluß von Fremdgas geprüft werden.

Die Kombinationsbanden bestehen aus einzelnen, in drei Gruppen deutlich zusammengehörigen, breiten, völlig kontinuierlichen Absorptionsbändern im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett. Die Lage des Maximums der Absorption ist in dem untersuchten Bereich unabhängig vom Druck. Alle Banden zeigen einen unsymmetrischen Bau, sie fallen nach langen Wellen steil ab und besitzen nach kurzen Wellen hin einen Ausläufer.

Wellenlängen. Zur Untersuchung der Banden wurde vornehmlich das 240 cm Rohr benutzt, das bis 200 Atm belastet werden konnte. Bei einer solchen Weglänge treten die starken Banden: 6299, 5773, 4770 AE schon bei 40 Atm auf, die schwachen: 5323, 4464 AE bei 90 Atm. Zwischen 70 und 100 Atm baut sich das Bandensystem im nahen Ultraviolett auf. Bei weiterem Druckanstieg vertiefen sich alle Banden sehr rasch. Die nach der oben beschriebenen Methode (Seite 6) gewonnenen Wellenlängen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die außerdem die von Guillien (9) gemessenen Wellenlängen für den flüssigen Sauerstoff enthält. Es ergeben sich zu einem Teil Abweichungen, die außerhalb der angegebenen Fehlergrenze liegen. Eine Systematik ist in den Abweichungen nicht erkennbar.

Tabelle 1.

Deutung nach Ellis u. Kneser	Wellenlänge Flüssigkeit Guillien	Wellenlänge Gas Salow	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Intens. flüssig E. u. K.	α_m
$\Sigma\,{}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta\,{}^1\Delta$	6290 ± 3	$6299 \pm ?$	0	60	2,2
$+\omega$	5769 ± 3	5773 ± 2	1460	75	3,2
$+2\omega$	5325 ± 3	5323 ± 3	1460	25	0,19
$+3\omega$	4950 ± 2		1420		
$+4\omega$	$4632 \pm (?)$		1390		
${}^3\Sigma\,{}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta\,{}^1\Sigma$	4773 ± 2	4770 ± 1	0	50	2,2
$+\omega$	4472 ± 2	4464 ± 5	1400	4	0,15
$+2\omega$	4210 ± 2		1390		
$+3\omega$	3974 ± 2		1410		
${}^3\Sigma\,{}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma\,{}^1\Sigma$	3808 ± 2	3803 ± 2	0	30	0,87
$+\omega$	3612 ± 2	3607 ± 2	1430	50	1,5
$+2\omega$		3436 ± 2	1380	10	0,42
$+3\omega$		3282 ± 3	1370		0,063
$+4\omega$		3150 ± 6	1280		

Die Symbole ${}^3\Sigma^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta\,{}^1\Delta$ z. B. sollen bedeuten, daß die Absorption von einem O_2-Stoßpaar im Grundzustand ausgeht zu einem, in dem sich beide O_2 im ${}^1\Delta$-Term befinden. ω ist das Schwingungsquant eines O_2, das ungefähr mit dem Quant des ${}^1\Sigma$-Terms 1415 cm^{-1} übereinstimmt. Die molaren Extinktionskoeffizienten geben ein quantitatives Bild der Absorptionsstärke. (Defenition von α_m auf Seite 15). Das Intensitätsverhältnis der Banden untereinander scheint im flüssigen Zustand gleich dem im gasförmigen zu sein.

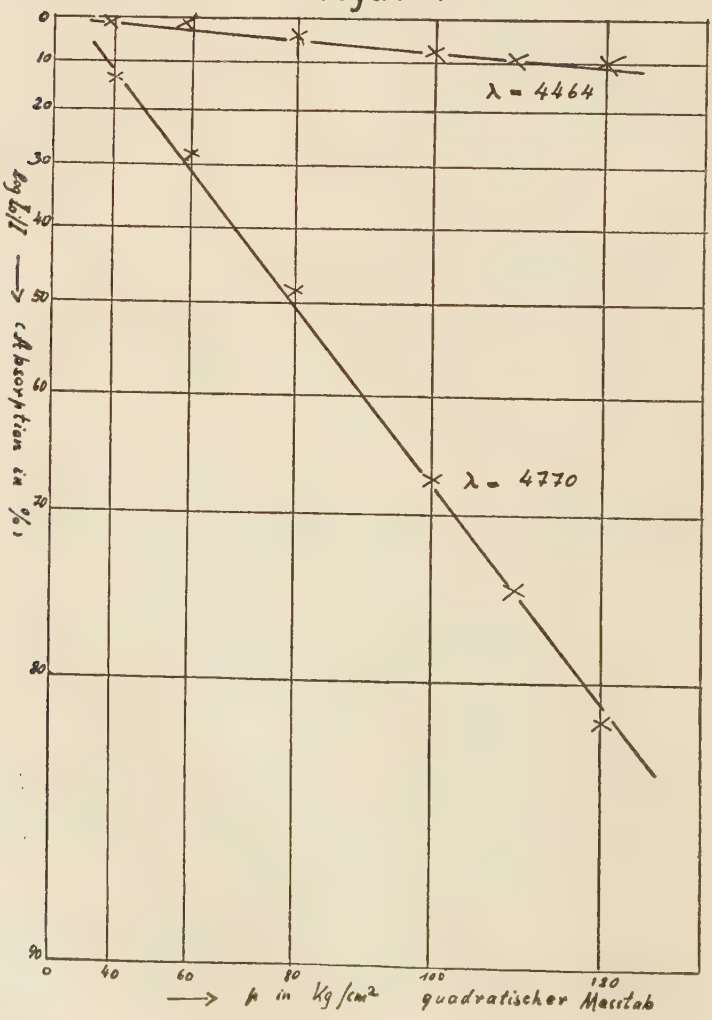
Druckabhängigkeit. Von sämtlichen Banden wurde die Abhängigkeit der Absorption vom Druck bestimmt. Der Absorptionsverlauf läßt sich in allen Banden durch die Gleichung darstellen:

$$\log I_0/I = \alpha \cdot p^2 \qquad (1)$$

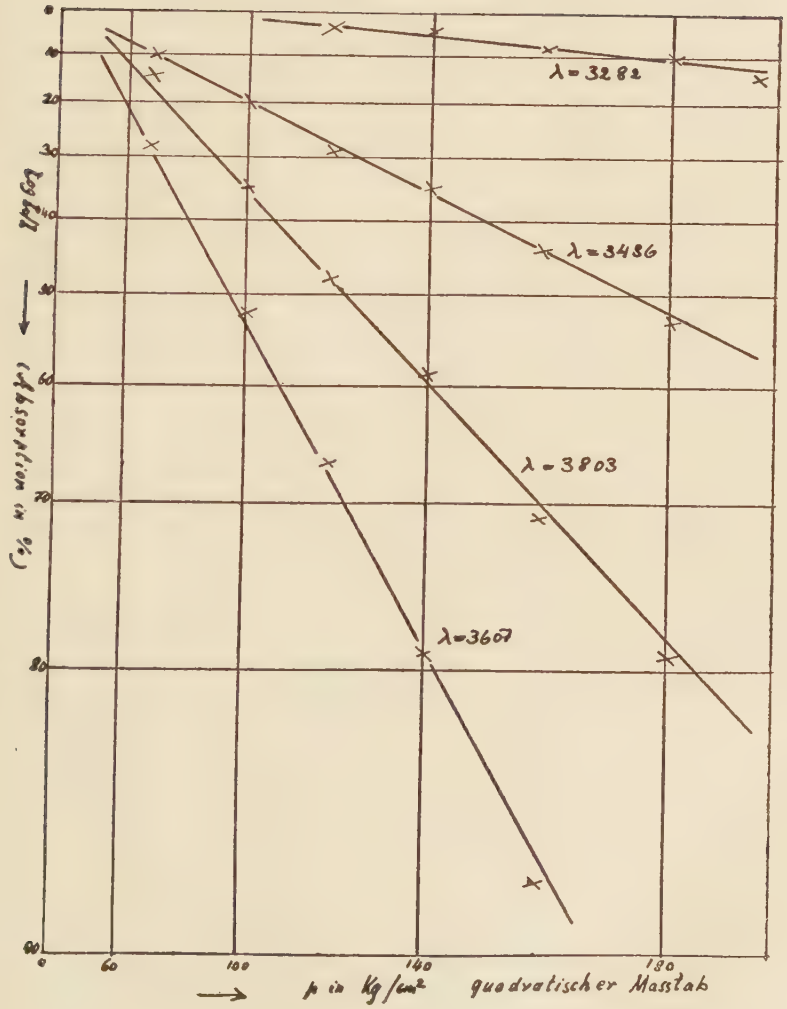
α ist der für die einzelne Bande charakteristische Absorptionskoeffizient im Maximum der Absorption, der noch

die konstante Weglänge l als Faktor enthält. p ist der Druck des im Rohre vorhandenen O_2. In den Figuren 4, 5, 6 ist der Wert log I_0/I als Ordinate gegen p^2 als Abszisse aufgetragen. Man erkennt ohne weiteres, daß sich in ihnen der Absorptionsverlauf durch eine gerade

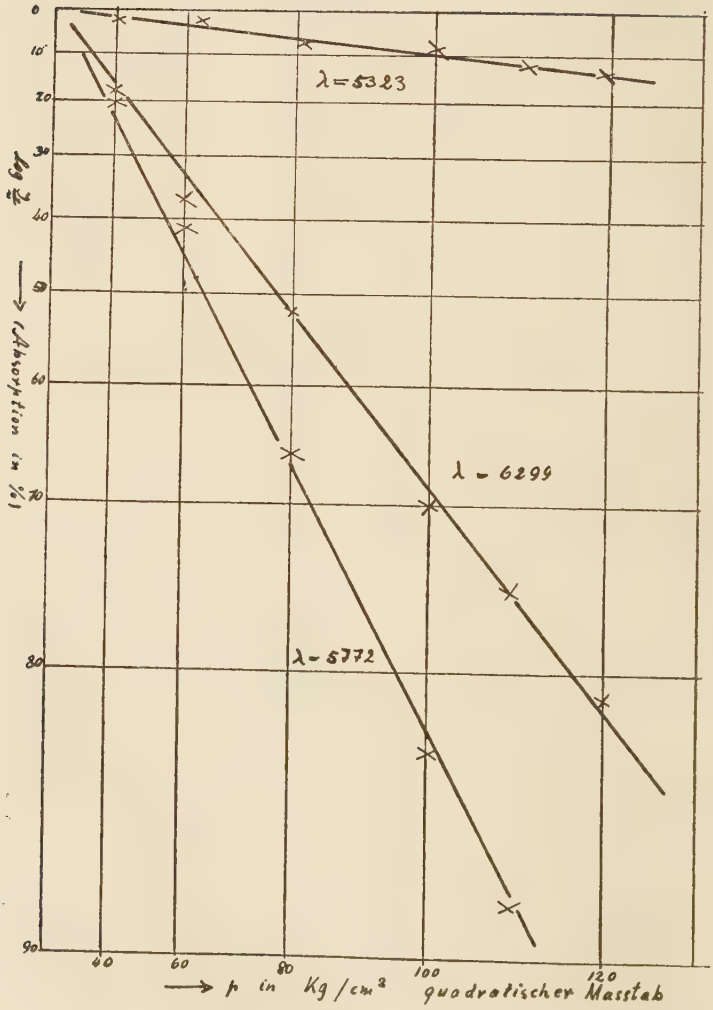
Figur 4



Figur 5


λ = 3282
λ = 3486
λ = 3803
λ = 3607
log Δλ
(Absorption in %)
0
20
40
60
80
100
60
100
140
180
p in kg/cm²
quadratischer Maßstab

Figur 6


λ = 5323
λ = 6299
λ = 5772
log Σ ⟶ (Absorption in %)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
40
60
80
100
120
⟶ p in Kg/cm²
quadratischer Massstab

Linie wiedergeben läßt. Innerhalb der Meßfehler ist also das quadratische Gesetz bei allen Kombinationsbanden erfüllt. Wie im Schluß ausgeführt wird, bildet die quadratische Druckabhängigkeit neben den Kombinationsbeziehungen die eigentliche experimentelle Grundlage der Ellis und Kneser'schen Hypothese.

Fremdgaseinfluß. Wenn die Ellis-Knesersche Annahme, daß die Absorption in einem O_2-O_2 vor sich geht, richtig ist, so kann natürlich ein Stoßpaar O_2-Fremdgas die Kombinationsbanden garnicht absorbieren, d. h. diese Banden dürfen von zugesetztem Fremdgas nicht verstärkt werden. Es wurden darum zu verschiedenen Sauerstoffdrucken einmal 100 Atm N_2, in einer anderen Versuchsreihe 40 Atm CO_2 hinzugefügt. Dabei zeigte sich eine geringfügige Erhöhung der Bandenabsorption um cirka 10%, auch in den Gebieten zwischen den Banden, die offenbar durch vermehrte Streuung am dichteren Gase hervorgerufen war. Form und Lage der Banden wurde in nichts beeinflußt. Da die Absorptionserhöhung in den Banden nicht über das Maß der allgemeinen Absorptionsvermehrung hinausging, so ist kein spezifischer Einfluß von Fremdgas vorhanden. Die Kombinationsbanden können also nur vom Sauerstoff absorbiert werden in Uebereinstimmung mit der Ellis-Kneserschen Theorie.

Der molare Extinktionskoeffizient. In gleicher Weise wie bei den atmosphärischen Banden kann man auch für eine Absorption, die nur im Stoß erfolgt, einen molaren Extinktionskoeffizienten definieren, wenn man die Konzentration der absorbierenden Zentren, der Stoßpaare O_2-O_2 nach der kinethischen Gastheorie angibt. Es gilt wieder:

$$\log I_0/I = \alpha_m . c . l$$

Hierin ist c die Konzentration der Stoßpaare in Mol/cm³.

$$c = Z \cdot \tau / N_L$$

wenn Z die Zahl der Zusammenstöße nach der kinetischen Gastheorie in cm³ und sec, τ die Lebensdauer der Stoßpaare und N die Loschmidtsche Zahl bedeuten. Die Zahl der Zusammenstöße ist nach der kinetischen Theorie:

$$Z = 1/2 \, . N^2 . \pi \cdot d^2 \cdot \bar{v_r}$$

Es bedeuten darin N die Zahl der Molekeln im cm
d der Durchmesser eines O_2, $\bar{v}_r$ die mittlere, relative Ge
schwindigkeit der Moleküle gegeneinander. (Vergl. Herz
feld, kinet. Theorie der Gase Seite 47). Ueber die mitt
lere Lebensdauer der Stoßpaare können keine exakten An
nahmen gemacht werden. Da aber die Wechselwirkunge
und potentiellen Energien, die in solchen Stoßpaaren auf
treten, in der Größenordnung von einigen 1/100 Vol
bleiben, wie aus der Bandenform (11), (17) und aus de
weiter unten folgenden theoretischen Abschätzungen ge
schlossen werden kann, wird man keinen großen Fehle
machen, wenn man statt der Lebensdauer einen Wirkungs
bereich δ einführt, in dem sich die Moleküle gegenseiti
beeinflussen und als ein Stoßpaar aufgefaßt werden. Di
gegenseitige geringe Wechselwirkung soll die thermisch
Geschwindigkeit der Moleküle nicht wesentlich beeinflus
sen in diesem Bereich. Betrachtet man nun bei jeden
Stoß nur die Komponente der Relativgeschwindigkeit i
Richtung der stoßenden Zentren und mittelt diese übe
alle vorkommende Stöße, so erhält man nach Tolman ((16
Seite 246) für die mittlere Lebensdauer τ :

$$\tau = \delta \left| \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \frac{4\delta}{\bar{v}_r} ; \qquad \left(\bar{v}_r = 2\sqrt{2} \left| \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \right. \right) \right.$$

Es ist im folgenden für δ durchweg der halbe gas
kinetische Durchmesser angenommen worden. Es folg
nämlich aus den in Teil 2 gegebenen Abschätzungen übe
den Potentialverlauf zweier neutraler Moleküle, hervor
gerufen durch van der Waals-Kräfte, daß für diese
Abstand δ die Wechselwirkungsenergie schon unter 10 %
der maximalen gesunken ist. In einem solchen Abstan
sollte keine wesentliche gegenseitige Beeinflussung de
Moleküle mehr stattfinden. Eine solche Festsetzung de
Wirkungsbereiches ist natürlich nicht von einer gewisse
Willkür frei, aber wenn man überhaupt zu einem Extink
tionskoeffizienten gelangen will, nicht zu umgehen. Da
nach ergibt sich nun für:

$$\alpha_m = \log \frac{I_0}{I} \frac{N_L \cdot \bar{v}_r}{2l \cdot \pi \cdot N^2 \cdot d^2 \cdot \bar{v}_r \cdot \delta} = \log \frac{I_0}{I} \frac{N_L}{\pi \cdot N^2 \cdot d^3 \cdot l}$$

Aus den Versuchen läßt sich zunächst der experimentelle Absorptionskoeffizient α entnehmen nach Gleichung 1. Als Umrechnungsgleichung für α_m aus α findet man:

$$\alpha_m = \frac{N_L \cdot p^2}{\pi \cdot N^2 \cdot d^3 \cdot l} \alpha$$

Da p/N gleich Molvolumen V durch Loschmidtzahl N_L ist, wird schließlich, wenn $l = 240$ cm und $d = 2{,}96$ AE:

$$\alpha_m = \frac{V^2}{\pi \cdot N_L \, d^3 \cdot l} \alpha = 4{,}24 \cdot 10^4 \cdot \alpha$$

Für die Bande 4770 ergibt z. B. die Messung an Figur (4) 81 % Absorption bei 116 Atm O_2 (= 120 Kg/cm²), damit wird:

$$\alpha = \log (100/19) \cdot (1/116)^2 = 5{,}33 \cdot 10^{-5}$$

und

$$\alpha_m = 5{,}33 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}24 \cdot 10^4 = 2{,}26$$

Die so gewonnenen α_m Werte der Kombinationsbanden sind in der letzten Spalte der Tabelle (1) aufgeführt.

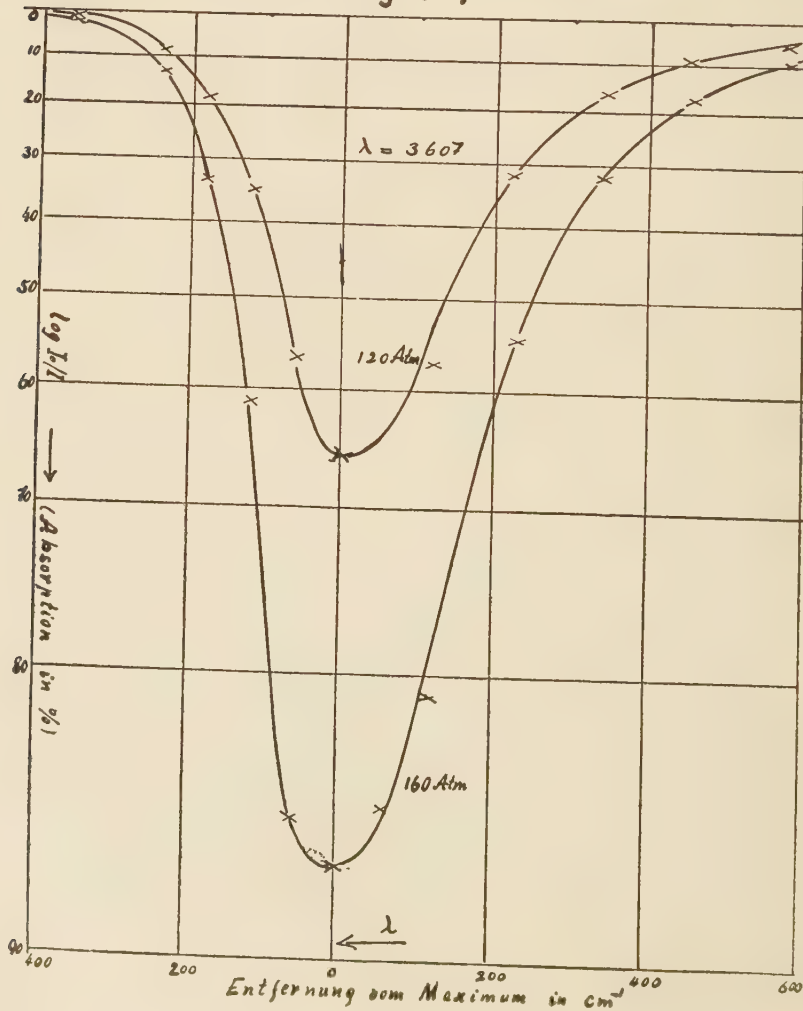
Die Bandenform. Für die stärksten Kombinationsbanden konnte die Bandenform gemessen werden. Es wurde dazu die Absorption innerhalb einer Bande in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Die gefundenen Kurven sind in den Figuren 7 und 8 wiedergegeben. In ihnen ist der Wert $\log I_0/I$ gegen den Abstand vom Maximum der Absorption in Wellenzahlen aufgetragen. Man erkennt in Figur 7, wie sich die Bande 3607 AE, die zu dem Uebergang ${}^3\Sigma^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma^1\Sigma + \omega$ gehört, mit dem Druck ohne Aenderung der Form oder Lage ihres Maximums entwickelt. Zwei übereinander liegende Punkte der beiden Kurven, die zur gleichen Abszisse ν gehören, besitzen überall das annähernd gleiche Verhältnis ihrer Ordinaten Daraus geht hervor, daß für jeden Punkt der Bande das Gesetz gilt:

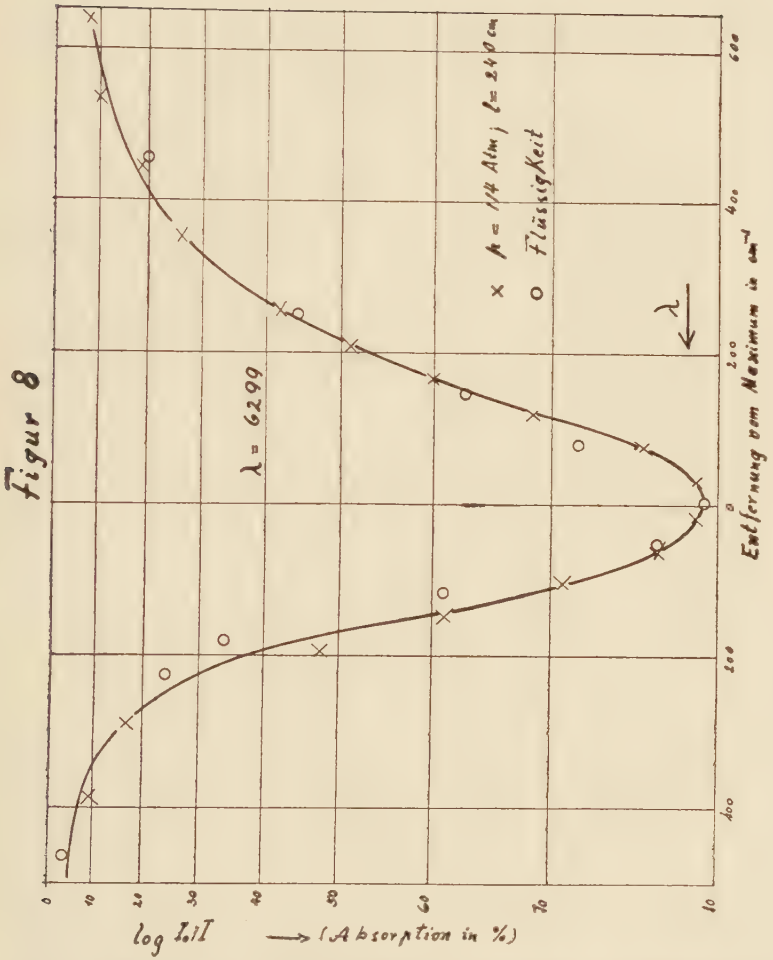
$$\log I_0/I = \alpha(\nu) \cdot p^2$$

in dem α nur von v und nicht von p abhängig ist. Die Unsymmetrie der Bande tritt deutlich hervor.

Figur 8 gibt eine Gegenüberstellung der Formen der Bande 6299 AE, die dem Uebergang $^3\Sigma\,^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta\,{}^1\Delta$ entspricht, im gasförmigen und im flüssigen Zustande. Die

Figur 7





zum Vergleich mit dem flüssigen Sauerstoff herangezogene Bandenform von Ellis und Kneser ((11) Seite 590) ist im logarithmischen Maßstab umgezeichnet worden, da man nur so einen Vergleich in den Absorptionskoeffizienten durchführen kann. Der Ordinatenmaßstab dieser Kurve wurde durch einen passenden Faktor (1,7) so gezerrt, daß ihr Absorptionswert im Maximum mit dem der Kurve im Gaszustand zur Deckung gelangt. Die Meßpunkte des

flüssigen Sauerstoffes von Ellis und Kneser schmiegen sich annäherd an die Kurve des Gaszustandes an, es tritt also kein wesentlicher Unterschied der Absorptionskurven beim Uebergang zu einem anderen Aggregatzustand auf.

Damit hängt wohl eng die Tatsache zusammen, daß der molare Extinktionskoeffizient beim Uebergang zur Flüssigkeit nur wenig, etwa auf das 1,5 fache seines Wertes im Gaszustand ansteigt, wie man aus den von Ellis und Kneser angegebenen Absorptionskurven entnehmen kann, wenn man auf gleiche Stoßpaare in Flüssigkeit und Gas bezieht. Auch der molare Extinktionskoeffizient der atmosphärischen Sauerstoffbanden, der auf das Molekül bezogen ist, liegt in der Flüssigkeit ungefähr nur um das 1,5 fache höher als im Gaszustand. Die von Ellis und Kneser behauptete enorme Steigerung der Uebergangswahrscheinlichkeit in der Flüssigkeit beruht auf einem Rechenfehler, da sie eine 1,5 cm Schicht flüssigen Sauerstoffes einer 1,2 m Sauerstoffschicht bei einer Atmosphäre statt einer 12 m Schicht äquivalent setzen.

Teil II

Das Tripletsystem

Das Tripletsystem bilden Absorptionsbanden des komprimierten und flüssigen Sauerstoffes zwischen 2400 und 3000 AE. Es werden insgesamt 12 Schwingungsquanten eines v'-Bandenzuges beobachtet, der von v" = o des Grundzustandes ausgeht. Jedes Schwingungsquant wird durch drei diffuse Maxima gekennzeichnet. Das System ist zuerst von Wulff (8) beschrieben und einem O_4 zugeordnet worden. Finkelnburg und Steiner haben die Wellenlängen der Maxima und die Druckabhängigkeit der Banden gemessen. Da die Konvergenzstelle der Banden einer Energie entspricht, die mit der Dissoziationswärme des Grundzustandes des O_2 übereinstimmt, ordnen sie das System einer Absorption im O_2 zu, die aber wegen der quadratischen Druckabhängigkeit der Banden nur im Stoß mit einem anderen O_2 entstehen kann. Als oberen Term nehmen sie einen $^3\Delta$-Term an. Das für eine $\Sigma \rightarrow \Delta$-Kom-

bination bestehende Λ-Auswahlverbot soll im Stoß aufgehoben werden. Die Aufspaltung des $^3\Delta$-Termes beträgt 139 und 119 cm^{-1} und ist in allen Banden konstant. In einer neueren Arbeit gibt Finkelnburg (17) eine andere Deutung. Er nimmt an, daß die Tripletstruktur durch eine Schwingung innerhalb des O_4 zustande kommt.

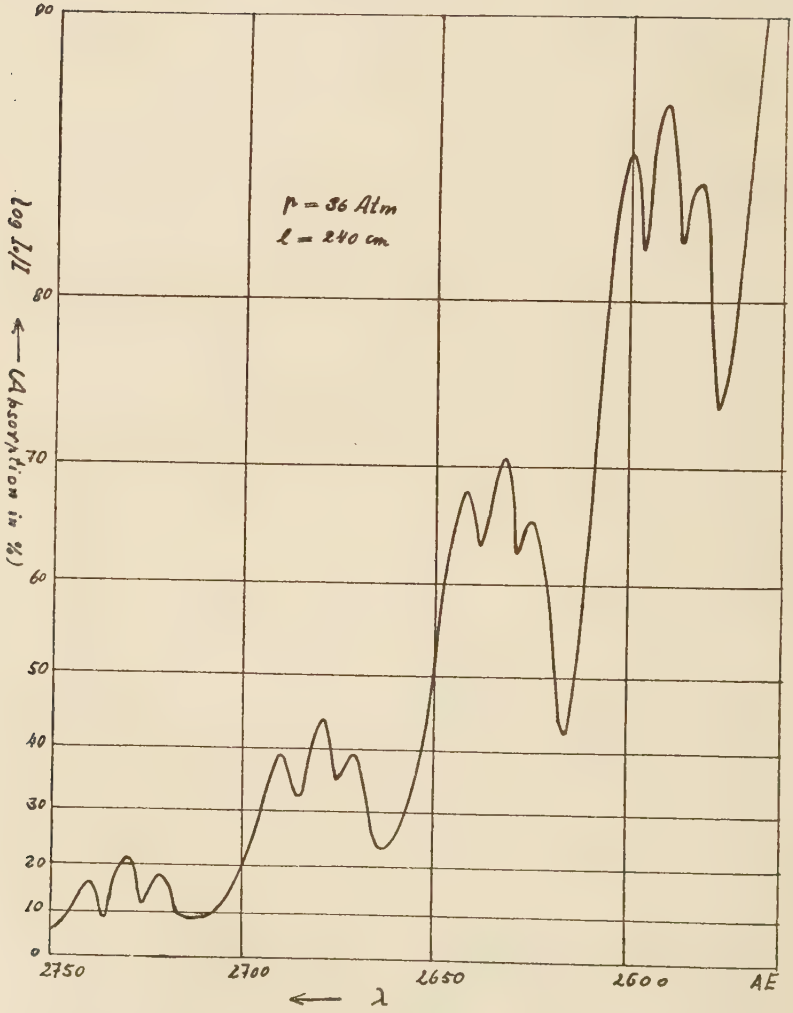
Unser Interesse gilt insbesondere den Intensitätsverhältnissen in Bandengebiet und Kontinuum und dem Fremdgaseinfluß. Bei einer Absorptionsweglänge von 240 cm tritt das System bei 20 Atm deutlich hervor. In Figur 9 ist log I_0/I gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Zeichnung gibt die charakteristische Intensitätsverteilung; das mittlere Maximum ist jeweils das intensivste. Die Absorptionsintensität nimmt mit v' zur Dissoziationsstelle hin rasch zu und wächst im anschließenden Kontinuum noch weiter. Von den beiden begleitenden Maximis ist bis 2630 AE das kurzwellige allgemein das intensivere, dann kehrt sich das Intensitätsverhältnis der Nebenmaxima um*), bis knapp vor der Dissoziationsstelle das kurzwellige Maximum wieder stärker wird, vermutlich infolge der allgemeinen, starken Absorptionszunahme nach kurzen Wellen hin. Das Intensitätsverhältnis innerhalb eines Triplets bleibt qualitativ bei Variation des Druckes erhalten, auch wird die Lage der Maxima dadurch nicht verändert. Bei Druckanstieg treten nach langen Wellen immer neue Banden hervor, während die kurzwelligen bald im Gebiet völliger Absorption verschwinden. (vergl. Fig. 9). Vom langwelligsten überhaupt beobachteten Triplet bei 2983 AE wächst die Intensität bis zum Kontinuum um das Tausendfache.

Da Finkelnburg und Steiner nur mit kleiner Weglänge und in einem Gebiet von 60 bis 600 Atm die

---

*) Das Ueberwiegen der langwelligen Maxima in diesen Banden rührt wahrscheinlich von der Ueberlagerung dieser Maxima mit den Rotationslinien des Herzbergsystems her, die gerade an diesen Stellen liegen. Die Rotationslinien sind natürlich nicht mehr aufgelöst, das System macht sich nur durch eine Absorptionserhöhung in diesen Maxima bemerkbar. Diese Ueberlagerung würde an der quadratischen Druckabhängigkeit nichts ändern.

Figur 9



Druckabhängigkeit des Tripletsystems gemessen haben, wurde diese in einem Bereich von 0 bis 70 Atm mit einer Weglänge von 240 cm wiederholt. Hierbei wurde nicht nur die Druckabhängigkeit der Maxima, sondern auch die

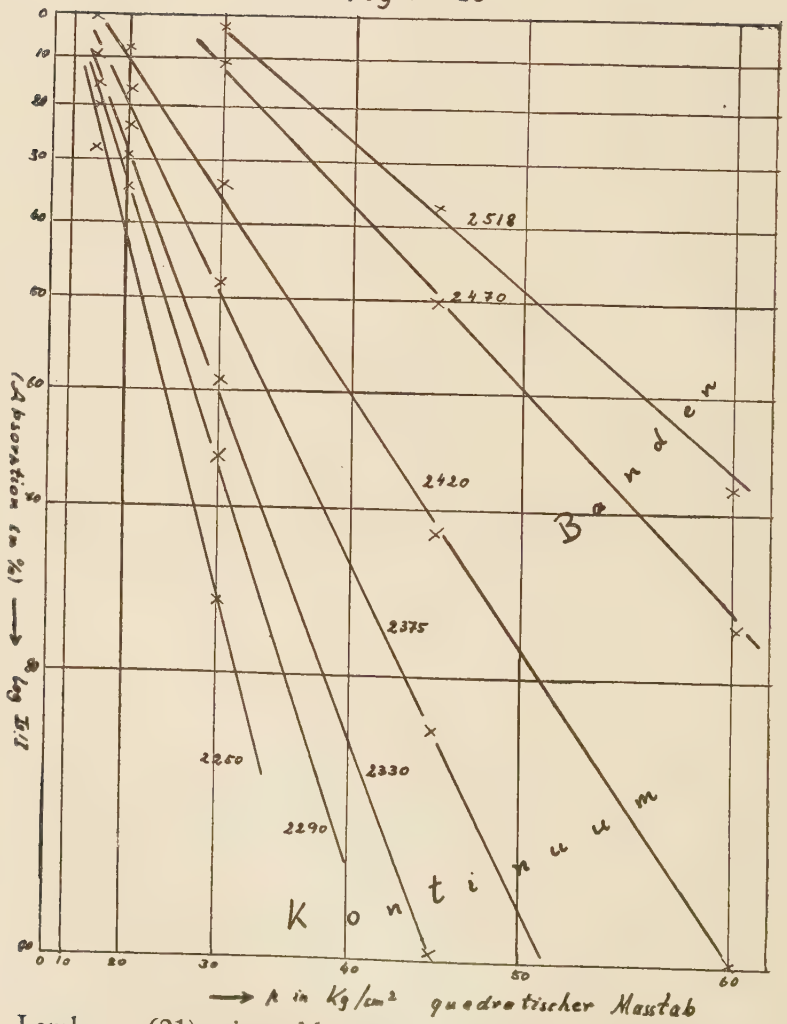
der dazwischen liegenden Minima bestimmt. Es zeigte sich, daß auch dort die Absorption einem rein quadratischem Gesetz genügt, nur der Absorptionskoeffizient ist in einem Minimum jeweils geringer als in den begleitenden Maximis. Daraus folgt, daß für jeden Punkt des Bandensystems eine quadratische Druckabhängigkeit vorliegt. Denn die Absorption zwischen Maximum und Minimum müßte, wenn sie nicht einem quadratischen Gesetz folgte, die Form der Banden ändern. Dies ist nicht der Fall. Der Faktor zwei im Exponenten des Druckabhängigkeitsgesetzes ist in dem gemessenen Bereich auf etwa 10 % sichergestellt.

Weiterhin wurde der Absorptionsverlauf in dem an das Bandengebiet anschließenden Kontinuum gemessen. Dabei mußte das kleine Absorptionsrohr von 21 cm Länge benutzt und ein Druckbereich von 0 bis 70 Atm gewählt werden, da sonst die Absorption schon zu stark ist und man nicht bis ins Kontinuum vordringt. Auch hier liegt, wie Figur 10 zeigt eine quadratische Druckabhängigkeit vor. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Geraden im kontinuierlichen Gebiet für abnehmende Wellenlängen immer steiler werden, die Absorptionskoeffizienten also im Kontinuum noch anwachsen.

Fremdgaseinfluß.

Eine bekannte Erscheinung ist die Verbreiterung einer Rotationslinie durch Fremdgas. Hierbei bleibt im allgemeinen die Gesamtabsorption der Linie erhalten. Nur in wenigen Fällen ist eine Gesamtabsorptionserhöhung durch ein Fremdgas beschrieben worden. So finden z. B. K. Angström (18) und E. v. Bahr (19) bei ihren Absorptionsmessungen an der Kohlensäure und an anderen Gasen im Ultraroten eine Absorptionsvermehrung, wenn sie indifferente Gase hinzumischen. Aber auch in diesen Fällen ist die Erhöhung der Absorption nur scheinbar, vielmehr wahrscheinlich hervorgerufen durch eine Verbreiterung und ein Ineinanderlaufen der Rotationslinien und die spezielle Meßtechnik. (Vergl. Schäfer und Matossi (20) Seite 218). Eher scheint eine wirkliche Vermehrung bei den γ -Banden des NO vorhanden zu sein, bei denen

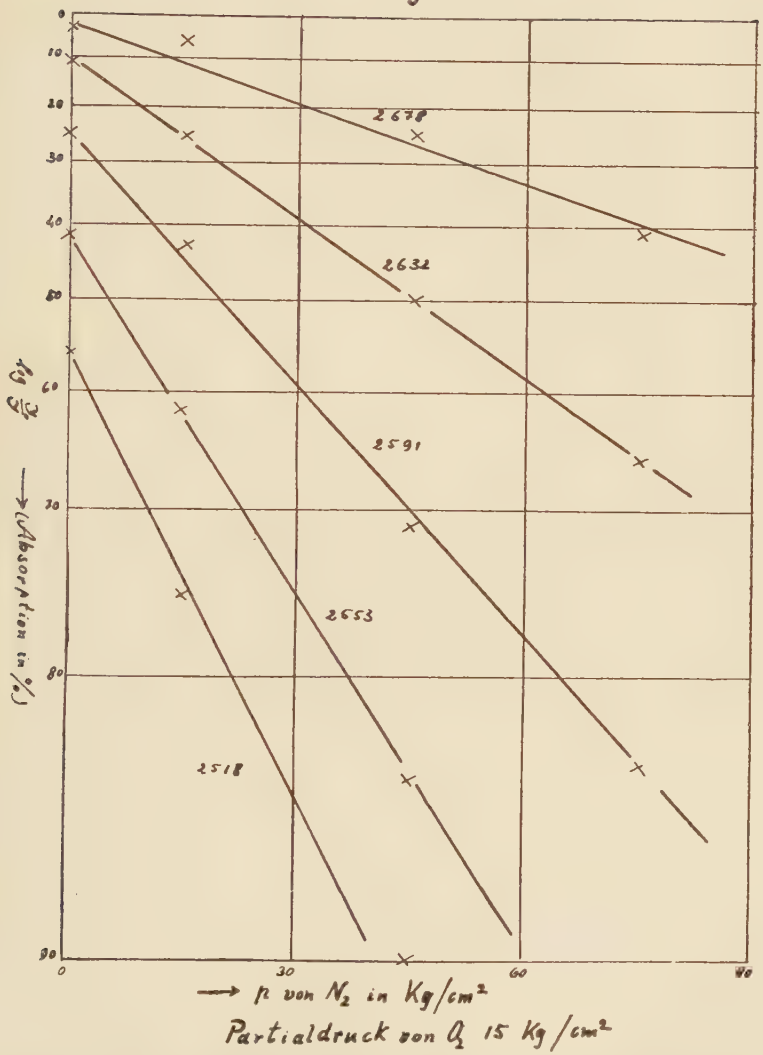
Figur 10



Lambray (21) eine Absorptionserhöhung durch Fremdgas beobachtet.

Im Gegensatz zu allen anderen, bisher beschriebenen Banden des Sauerstoffes kann das Tripletsystem deutlich durch Fremdgaszusatz verstärkt werden. Es wurde die

Figur 11



Kohlensäure benutzt werden mußte. Die Kohlensäure weicht im Druckgebiet bis zu 40 Atm bei Zimmertemperatur erheblich vom idealen Zustand ab. Zum besseren

Vergleich mit den anderen Gasen wurde mit der Clusiusschen Gleichung der Kohlensäure, die durch dem Landolt-Börnstein entnommene pv-Meßpunkte noch korrigiert wurde, der Druck der Kohlensäure ausgerechnet, den sie haben würde, wenn sie sich ideal verhielte. Das ist also eine Größe, die der tatsächlich vorhandenen Dichte der Kohlensäure proportional ist. Es entsprechen sich dann, wenn p_{ideal} der am Manometer abgelesene Druck und p_{real} der nach der Clusiusschen Gleichung berechnete ‚ideale' Druck ist:

p_{real} =	p_{ideal} =
10	10,5
20	22,5
30	35,2
40	50,5

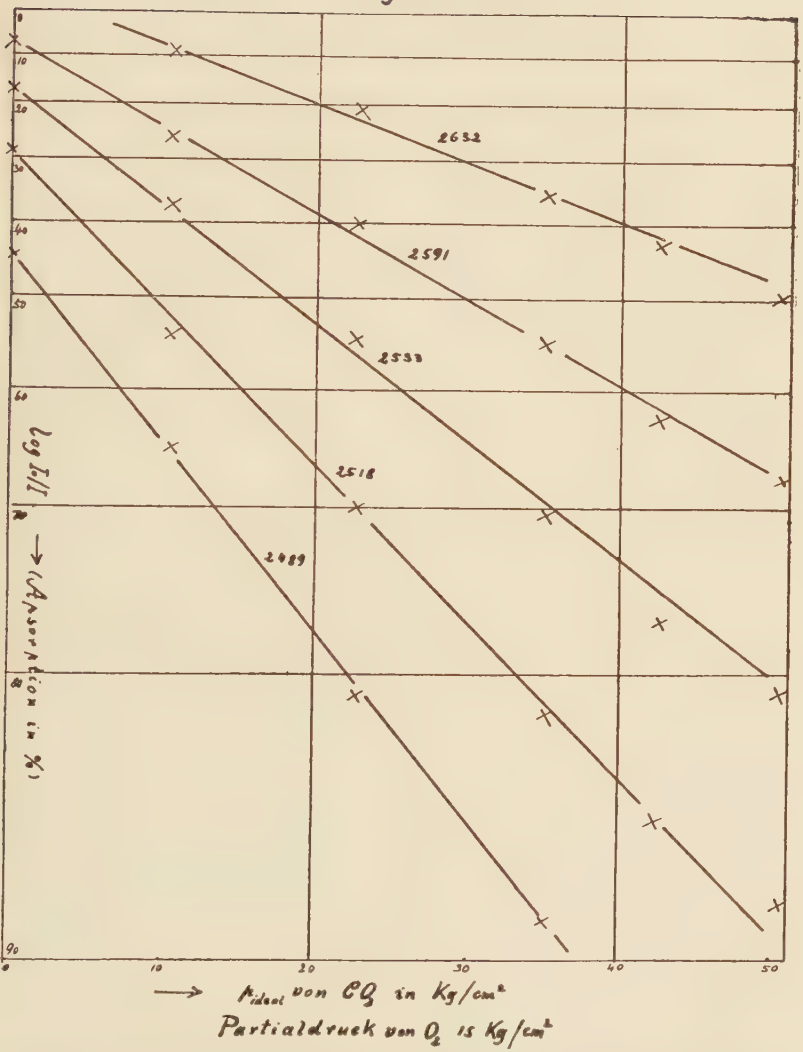
Für die anderen Gase ist diese Umrechnung nicht nötig, da ihre Abweichungen vom idealen Gaszustand geringfügig bleiben. Außerdem macht sich bei CO_2 bei einem realen Druck von 40 Atm schon eine gewisse kontinuierliche Eigenabsorption bemerkbar, die offenbar auf einer stärkeren Streuung des Lichtes an der Kohlensäure beruht. Es wurde darum für CO_2-Drucke von 40 Atm ab jeweils die Eigenstreuung bestimmt und von den gemessenen Absorptionswerten in Abzug gebracht. Für andere Gase ist auch diese Korrektur überflüssig, denn selbst bei 100 Atm N_2 beträgt die Eigenstreuung etwa 2—3 %, (bei 40 Atm CO_2 etwa 10—15 %) bleibt also durchaus innerhalb der Fehlergrenze. Die in dieser Weise korrigierten Meßpunkte liegen wieder auf einer Geraden in dem üblichen Diagramm. (Figur 12). Für CO_2 wurden Versuche mit verschiedenen Partialdrucken O_2 hergestellt und mit einander verglichen. Auch hier ergibt sich eine Zunahme der Steilheit der Geraden mit höherem O_2-Druck.

Die Versuche fordern, den Absorptionsverlauf durch folgende Gleichung wiederzugeben:

$$\log I_0/I = \alpha \cdot p^2_{O_2} + \beta \cdot p_{O_2} \cdot p_{Fremdgas} \qquad (2)$$

Hierin bedeuten α und β die für eine Wellenlänge konstanten, experimentellen Absorptionskoeffizienten. α ist für jede Mischung konstant, β hängt noch in charakteristischer

Figur 12



Weise vom Fremdgas ab. In dieser Gleichung kommt erstens der quadratische Absorptionsverlauf des reinen O_2 zum Ausdruck, wenn $p_{\text{Fremdgas}} = o$ ist, ferner aber

die lineare Absorptionserhöhung mit dem Fremdgas, wenn der Partialdruck von O_2 konstant ist. Außerdem verlangt die Gleichung, daß für ein und dasselbe Zusatzgas der Quotient:

$$(\log I_0/I - \alpha \cdot p^2_{O_2})/p_{\text{Fremdgas}} = \beta p_{O_2}$$

für Versuchsreihen mit verschiedenen Partialdrucken von O_2 selbst wie p_{O_2} anwächst. Trägt man ferner, wie in den Zeichnungen geschehen, $\log I_0/I$ gegen p_{Fremdgas} auf für verschiedenes p_{O_2}, so erhält man gerade Linien, deren Neigungen durch βp_{O_2} gegeben sind. Hieraus erhält man β selbst durch Division dieser Neigung mit dem entsprechenden p_{O_2}. In Tabelle 2 sind solche β Werte, die aus verschiedenen Versuchen mit veränderten O_2-Drucken stammen, zusammengestellt.

Tabelle 2.

	$\beta \cdot 10^4$		$\beta \cdot 10^4$		
	Fremdgas N_2		Fremdgas CO_2		
λ	$p_{O_2} = 15$	$p_{O_2} = 30$	$p_{O_2} = 15$	$p_{O_2} = 20$	$p_{O_2} = 25$
2690	1,7	1,8	2,9	3,1	3,0
2678	1,9	1,9	3,2	3,2	3,3
2672	1,6	1,8	2,9	3,0	3,0
2642	3,2	3,1	4,80	5,72	4,88
2632	3,7	3,2	5,00	6,00	5,93
2625	3,2	3,1	4,93	4,96	4,68
2600			7,33		8,65
2501			8,00	9,13	9,20
2583			6,80		8,33

Die β Werte zeigen für ein Fremdgas und die einzelne Wellenlänge befriedigende Konstanz, sodaß Gleichung (2) wirklich alle Versuche beschreibt.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Mittelwerte von

Wirkung verschiedener Gase, die in dieser Gegend nicht absorbieren, eingehend untersucht. Außer den Edelgasen He, Ne, Ar wurden N_2 und CO_2 hinzugefügt. He, N_2 und CO_2 wurden direkt aus der Bombe in die Apparatur geleitet, während das zur Verfügung stehende Ne und Ar erst durch thermische Kompression auf den verlangten Druck gebracht werden mußten.

Die Zuführung der Gase in das Absorptionsrohr geschah an drei Stellen, um von vornherein eine gleichmäßige Vermischung zu erzielen. Trotzdem dauerte die Diffusion der Gase ineinander sehr lange. Während des Mischens und solange noch Druckunterschiede im Rohr bestehen, wird alles Licht zur Seite gestreut und an den Wänden verschluckt. Es gelangt überhaupt kein Licht durch das Rohr hindurch. Erst wenn überall im Rohr die gleiche optische Dichte herrscht, stellt sich die alte Abbildung wieder her. Bei Stickstoff und Argon, deren Brechungsexponenten nur wenig von dem von Sauerstoff abweichen, trat schon 20 Minuten nach dem Mischen keine Aenderung der Abbildung mehr ein. Neon- und Helium-Sauerstoffgemische erforderten bis zur völligen optischen Ausgleichung etwa zwei Stunden und bei Kohlensäure dauerte der Prozeß 12 bis 24 Stunden. In einigen Fällen gelang er überhaupt nicht einwandfrei. Es zeigte sich nämlich, daß schon geringfügige Temperaturdifferenzen Schlierenbildung im Gasgemisch hervorrufen konnten und die Abbildung nicht gleichmäßig reproduzierbar war. Das ganze Rohr wurde deshalb mit einer dicken Watteschicht umgeben. Nunmehr stellte sich nach ungefähr 6 Stunden eine konstante Abbildung ein. Zwischen der Einstellung einer Mischung und der zu ihr gehörenden Aufnahme wurde im allgemeinen doppelt so lange gewartet, als zur völligen optischen Ausgleichung nötig war. So nahmen insbesondere die Versuchsreihen von verschiedenen O_2-CO_2-Gemischen mehrere Tage in Anspruch.

Die Art des Fremdgaseinflusses ist in jedem Falle dieselbe, nur die Stärke der Absorptionsänderung ist für die einzelnen Gase verschieden. Es ergibt sich folgender Verlauf:

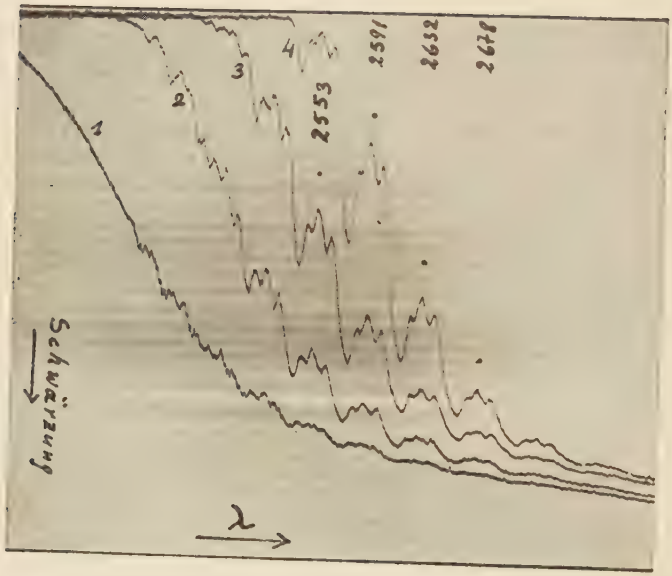

1
2
3
4
2553
2591
2632
2678
Schwärzung
λ

Bild 1

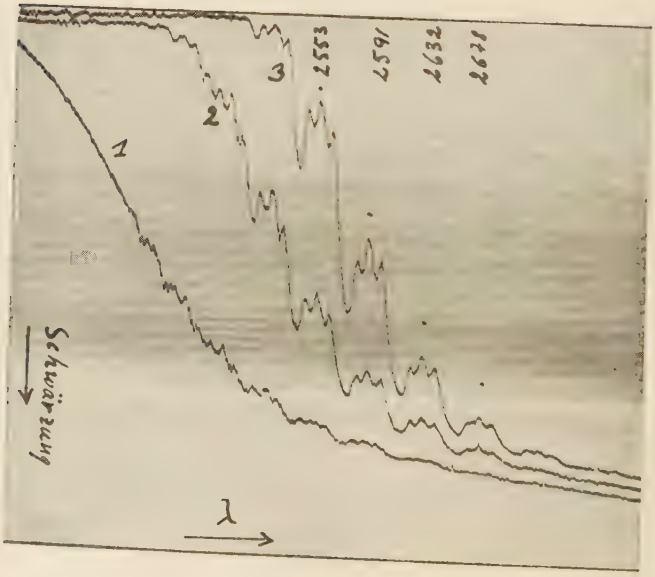

1
2
3
2553
2591
2632
2678
Schwärzung
λ

Bild 2

In Bild 1 entspricht die tiefste Photometerkurve 1 einer Absorption von 15 Atm O_2 bei 200 cm Weglänge, die folgenden Kurven 2, 3, 4 gehören zu Gasmischungen, die denselben Partialdruck O_2 von 15 Atm haben, aber der Reihe nach 20 Atm, 35 Atm, 45 Atm CO_2 enthalten. Im Vergleich dazu sind in Bild 2 drei Photometerkurven 1, 2, 3 übereinander kopiert, die unter denselben Bedingungen den reinen Sauerstoffdrucken 15, 25, 35 Atm entsprechen. An den Aufnahmen erkennt man ohne Schwierigkeit, daß durch CO_2-Zugabe eine Absorptionsvermehrung hervorgerufen wird, die der bei höheren O_2-Drucken gleicht. Und zwar bleibt dabei die Bandenform und die Lage des Maximums, wie sich noch zeigen wird, erhalten. Ferner bleibt die dem Tripletsystem eigentümliche Intensitätsverteilung bestehen, nur erscheinen die dem O_2-CO_2 angehörenden Absorptionsmaxima nicht ganz so ausgeprägt zu sein wie im reinen O_2. Wir wollen im folgenden das durch ein Gasgemisch hervorgerufene Absorptionssystem das ‚induzierte' System nennen im Gegensatz zum ‚natürlichen' System, das einer reinen O_2-Absorption angehört.

Die quantitative Verfolgung des Fremdgaseinflusses hatte folgendes Resultat: Die Absorption wächst bei konstantem Partialdruck von O_2 proportional mit dem Fremdgasdruck. Die Ergebnisse für die verschiedenen Fremdgase sind in den Figuren 11, 12, 13 beschrieben. Die zugesetzten Gase werden im weiteren in der Reihenfolge ihres Einflusses aufgeführt.

1. Zunächst wurde He untersucht. Zu einem Druck von 20 Atm O_2 wurden bis zu 100 Atm He hinzugefügt, ohne daß die Struktur oder die Intensität der Absorption geändert wurde. Innerhalb einer Fehlergrenze von 5 % blieb die Absorption an allen Stellen des Bandensystems konstant. Bei einer anderen Versuchsreihe ergab sich das gleiche Resultat.

2. Mit Ne als Zusatzgas wurden 2 Versuchsreihen gemacht, bei denen ein sehr kleiner aber deutlicher Einfluß nachgewiesen werden konnte. Mit den vorhandenen Ne-Mengen konnte die Apparatur einmal mit 50 das anderemal mit 60 Atm Ne gefüllt werden. Um so kleine Aenderungen der Absorption, wie sie hier vorliegen, mit Sicher-

heit nachweisen zu können, wurde jede Aufnahme in der zweiten Versuchsreihe zweimal gemacht. Die Photometeraufnahmen zweier entsprechender Aufnahmen waren identisch. Es ergaben sich die in Tabelle 3 wiedergegebenen Absorptionskoeffizienten. Ob die Absorption hier wirklich linear mit dem Fremdgas ansteigt, wie in Analogie zu den anderen Versuchen angenommen wurde, ist bei so geringen Aenderungen natürlich nicht zu entscheiden.

3. Der Stickstoffeinfluß konnte in einem größeren Bereich untersucht werden. Figur 11 gibt einen Versuch wieder, in dem zu 15 Atm O_2 bis zu 75 Atm N_2 zugesetzt wurden. Hier tritt deutlich die lineare Abhängigkeit vom Stickstoffdruck in Erscheinung. Es wurde für die gut beobachtbaren mittleren Maxima eines Triplets log I_0/I gegen p_{N_2} aufgetragen. Die Absorption auf der Ordinate für $p_{N_2} = o$ entspricht der reinen O_2-Absorption von 15 Atm und 240 cm Weglänge. Die Neigung der Geraden ist für ein Triplet charakteristisch und zeigt, daß im Gemisch für jedes Maximum ein besonderer Absorptionskoeffizient existiert, der nach kurzen Wellen hin zunimmt. Mit N_2 wurde auch das Verhalten der Absorption bei verschiedenen Partialdrucken von O_2 untersucht. Erhöht man etwa den Partialdruck von O_2 auf das doppelte, so zeigt sich auch hier wieder bei Stickstoffzugabe eine lineare Zunahme der Absorption mit p_{N_2}, aber die Neigung der Geraden ist gegenüber der entsprechenden vom niedrigen Partialdruck O_2 steiler geworden. Die quantitativen Ergebnisse sind in der unten folgenden Gleichung 2 und in Tabelle 3 zusammengefaßt.

4. Das vorhandene Ar reichte für zwei Versuche von 40 und 60 Atm Ar als Zusatz aus. Auch hier liegt wieder die lineare Druckabhängigkeit vor. Der Einfluß ist etwas stärker als der von N_2. Die Absorptionskoeffizienten stehen in Tabelle 3.

5. Als letztes Gas wurde CO_2 hinzugefügt. Dies erwies sich als am wirksamsten. Es stellte sich bald heraus, daß nicht der effektive Druck der Kohlensäure zur Darstellung des Absorptionsverlaufes herangezogen werden konnte, sondern daß die van der Waals-Gleichung der

β, soweit solche gebildet werden konnten, mit den α Werten der reinen O_2-Absorption zusammengestellt. Es ist für jedes Maximum eines Triplets der Absorptionskoeffizient α bzw. β angegeben. Da die Koeffizienten durch Ablesen der Neigung der Geraden in den Diagrammen gewonnen wurden, stellen sie bereits einen Mittelwert aus einer Reihe von Meßpunkten dar. Für die Mittelbildung standen außerdem zum Teil mehrere Versuche zur Verfügung. Die Messungen konnten an den Aufnahmen von $\lambda = 2740$ AE bis 2481 AE ausgeführt werden.

Ein experimentelles Maß für die Stärke des Fremdgaseinflusses ist der Quotient β/α, der für jedes zugesetzte Gas hinter der β Spalte angeführt ist. Durch diesen Quotienten wird der experimentelle Absorptionskoeffizient einer Mischung in Einheiten des Koeffizienten von reinem O_2 ausgedrückt. Es fällt zunächst auf, daß β/α für den gesamten Spektralbereich annähernd konstant ist. In dieser Konstanz für ein Fremdgas kommt die Tatsache zum Ausdruck, daß die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Bandensystems nicht durch ein Zusatzgas verändert werden. Hält man sich vor Augen, daß der Koeffizient α in dem erfaßten Gebiet auf das 20fache seines Anfangswertes ansteigt, so muß man die Konstanz der β/α Werte als durchaus befriedigend bezeichnen.

Die Mittelwerte der β/α Quotienten zeigen einmal, daß für jedes zugesetzte Gas eine charakteristische Größe in allen Maximis des Systems gültig ist, außerdem zeigen sie eine deutliche Reihenfolge, die sich von den leichteren Gasen zu den schwereren entwickelt. Für He läßt sich aus den Experimenten eine obere Grenze für β/α angeben. Es ergab sich nämlich, daß eine Mischung von 20 Atm O_2 + 100 Atm He weniger absorbiert, als 20,5 Atm O_2 allein, mithin gilt nach Gleichung (2):

$$\alpha\,(20{,}5)^2 > \alpha\,(20)^2 + \beta : 20.100$$

und

$$\beta/\alpha < 0{,}01$$

Als experimentelles Maß für die Intensität der Fremdgaseinwirkung wird noch einmal der Quotient β/α für die einzelnen untersuchten Gase angeführt:

Zusatzgas	He	Ne	N_2	Ar	CO_2	O_2
β/α	$<0{,}01$	0,053	0,71	0,86	1,1	1,0

O_2 erhält natürlich in dieser Reihe den Wert $\alpha/\alpha = 1{,}00$.

Bei einer Absorptionsweglänge von 240 cm gelingt es nur, den Fremdgaseinfluß im Bandengebiet zu erfassen. Es wurden daher, um auch den Einfluß im Kontinuum zu gewinnen, wieder Aufnahmen mit dem kleinen Druckrohr von 21 cm Länge gemacht. Zu verschiedenen Partialdrucken von O_2 wurden bis zu 110 Atm N_2 hinzugefügt. Figur 13 zeigt verschiedene Isochromaten im Bandengebiet und im Kontinuum für einen Partialdruck von 20 Atm O_2. (Im Bandengebiet sind die ausgesuchten Isochromaten durchaus nicht immer für ein Maximum der Absorption gewählt). Auch im Kontinuum liegt eine lineare Absorptionszunahme mit p_{N_2} vor. Für höhere Partialdrucke von O_2 gilt hier dasselbe wie im Bandengebiet.

Es muß jetzt noch auf die Frage eingegangen werden, ob eine relative Intensitätsänderung oder eine Verschiebung der Bandenmaxima des ‚induzierten' Systems gegen das ‚natürliche' vorhanden ist. Die letzte Frage ist insbesondere wichtig geworden, weil Finkelnburg (17) kürzlich die Maxima als innere Schwingung eines O_4 oder O_2-Fremdgas-Moleküls gedeutet hat und auf Grund seiner Ueberlegungen einen Unterschied in den Abständen der Maxima erwartet.

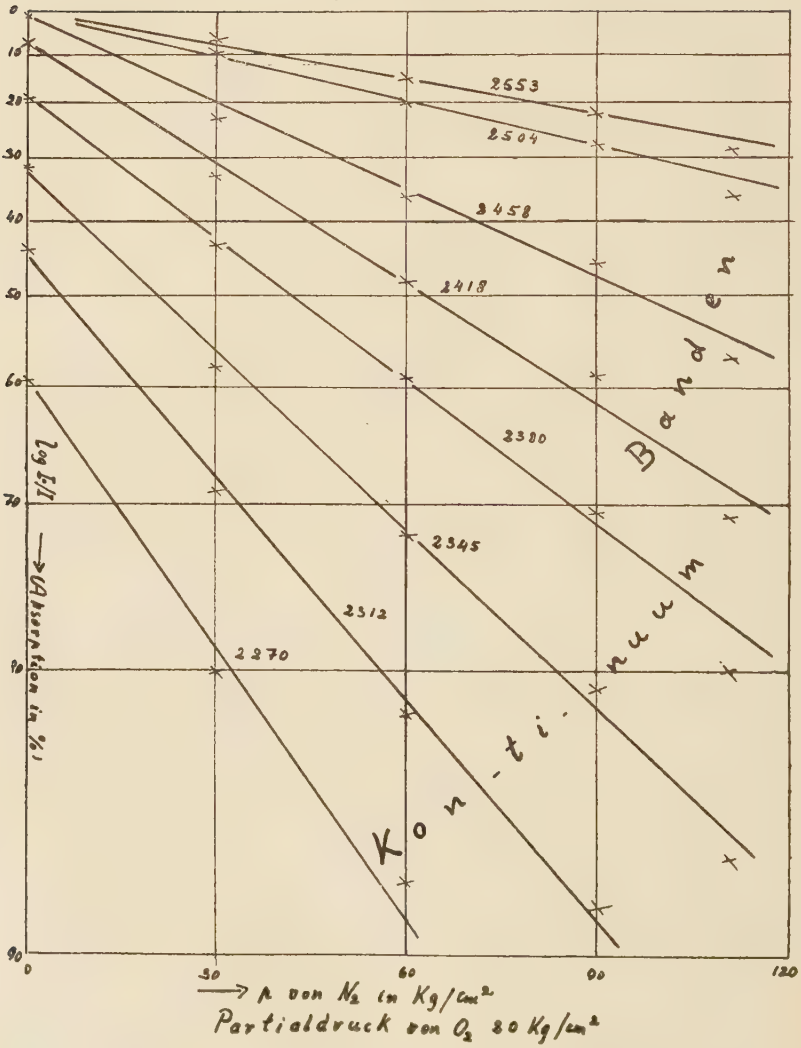
Merkliche Intensitätsänderungen treten in den Banden des ‚induzierten' Systems nicht auf. Dies geht deutlich aus der Konstanz der β/α Werte über den ganzen erfaßten Spektralbereich hin hervor. Auch das Intensitätsverhältnis innerhalb eines einzelnen Triplet bleibt im ‚induzierten' System erhalten, (vergl. Tabelle 3). Um eine eventuell vorhandene Verschiebung der Maxima durch Fremdgaszusatz möglichst stark hervortreten zu lassen, wurden Gasmischungen gewählt, die sehr wenig Sauerstoff und viel Stickstoff oder Kohlensäure enthielten. Es wurden in das 240 cm Rohr zunächst 10 Atm O_2 gefüllt, bei einem so geringen Druck ist das Triplet-System überhaupt noch nicht vorhanden. Dann wurden einmal 105 Atm N_2, das anderemal 38 Atm CO_2 hinzugefügt. Diese Gasmischungen rufen etwa eine Absorption hervor, die einem reinen O_2-Druck von 28 Atm entspricht, mit einer solchen wurde sie verglichen. Die in diesen Mischungen auftretende Absorption ist also quantitativ dem ‚induzierten' System zuzuschreiben. Unter den im Anfang angegebenen

Tabelle 3.

	O_2		N_2		CO_2		Ne		Ar	
AE	$\alpha.10^4$	α_m	$\beta.10^4$	β/α	$\beta.10^4$	β/α	$\beta.10^4$	β/α	$\beta.10^4$	β/α
40	0,97	4,1	0,68	0,70						
30	1,3	5,5	0,76	0,58	1,3	1,0				
21	1,2	5,1	0,68	0,57						
90	2,4	10	1,9	0,79	3,2	1,3			2,3	0,96
78	2,8	12	2,0	0,71	3,4	1,2			2,5	0,89
72	2,5	11	1,8	0,72	3,1	1,2			2,1	0,84
42	4,40	19	3,3	0,75	5,41	1,23	0,25	0,057	4,00	0,91
32	4,98	21	3,7	0,74	5,75	1,15	0,25	0,050	4,22	0,85
25	4,05	17	3,3	0,81	5,11	1,26	0,25	0,062	3,80	0,94
00	7,22	31	6,00	0,830	8,67	1,20	0,40	0,055	6,30	0,873
91	7,85	33	6,33	0,805	9,20	1,17	0,40	0,051	6,71	0,855
83	6,80	29	5,83	0,857	8,03	1,18	0,40	0,059	6,00	0,883
61	10,8	46	7,40	0,685	9,90	0,92	0,57	0,053	8,87	0,821
53	12,1	51	8,28	0,682	11,4	0,95	0,57	0,047	9,50	0,785
43	11,6	49	7,98	0,687	11,0	0,95	0,57	0,049	8,44	0,727
25	14	59	10,3	0,73	13,5	0,95	0,70	0,050		
18	17	72	11,6	0,68	15	0,88	0,70	0,041		
10	16	68	11,1	0,69	14	0,88	0,70	0,044		
97	20	85	13	0,65			1,1	0,055		
89	24	100	14	0,59			1,4	0,058		
81	21	89	14	0,67			1,3	0,062		
	im Mittel:			0,71		1,1		0,053		0,86

α und β sind definiert in der Gleichung (2) Seite 30 Definition von α_m auf Seite 15. p wurde in Atm für die Berechnung von α und β nach Glch. (2) zu Grunde gelegt.

Figur 13


2553
2504
2458
2418
2380
2345
2312
2270
Banden
Kontinuum
log I/I₀ ⟶ Absorption in %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
0
30
60
90
120
⟶ p von N₂ in Kg/cm²
Partialdruck von O₂ 30 Kg/cm²

Vorsichtsmaßnahmen (Seite 6) wurde ein Eisenbogen darüber photographiert und alle Aufnahmen photometriert. Es wurden zuerst relative Abstandsmessungen der Maxima und Minima von einander durchgeführt. Es ergab sich, daß alle Abstände im ‚induzierten' System bis auf 0,6 AE mit denen im ‚natürlichen' übereinstimmen. Die relativen Verschiebungen betragen nicht mehr als 10 cm^{-1}. Die absoluten Wellenlängenmessungen ergaben an den durch CO_2 bzw. N_2 hervorgerufenen Systemen eine Verschiebung aller Maxima im Mittel um 0,75 AE bzw. 0,5 AE nach rot gegenüber einer reinen O_2-Absorption. Diese Abweichungen sind allerdings sehr gering und liegen etwa an der Fehlergrenze der Messung. Die Verschiebungen liegen aber deutlich nach einer Seite. Relativmessungen wurden auch an anderen Aufnahmen vorgenommen und hatten dasselbe Resultat.

Der molare Extinktionskoeffizient.

Um einen molaren Extinktionskoeffizienten definieren zu können, müssen zuerst Annahmen über die absorbierenden Zentren gemacht werden. Hier legen die Versuche folgende Hypothese nahe: Die reine quadratische O_2-Absorption erfolgt genau wie bei den Kombinationsbanden durch ein O_2-O_2-Stoßpaar, jetzt aber derart, daß die Absorption, die durch den Stoß erst ermöglicht wird, nur in einem O_2 erfolgt. (Vergl. Seite 20). Der nicht angeregte Stoßpartner kann auch durch ein geeignetes anderes Molekül oder Atom ersetzt werden. Es absorbieren also auch O_2-X-Stoßpaare das Tripletspektrum und hier muß natürlich auch eine lineare Druckabhängigkeit der Absorption mit dem Fremdgas vorhanden sein, da die Konzentration der O_2-X-Stoßpaare proportional zu $p_{O_2} \cdot p_X$ ist. Eine solche Annahme von Sauerstoff-Fremdgas-Stoßpaaren wird gerade dem experimentell gefundenen Absorptionsverlauf gerecht und führt an keiner Stelle zu einem Widerspruch mit den Versuchen.

Für eine reine O_2-Absorption gelten die bei den Kombinationsbanden gemachten Ueberlegungen über den molaren Extinktionskoeffizienten. (Seite 15—16). Für eine Sauerstoff-Fremdgas-Mischung erhält man sinngemäß für die Absorption:

$$\log I_0/I = (\alpha_m \, c_{11} + \tfrac{1}{2}. \, \beta_m . c_{12}). \, l \qquad (3)$$

Mit den Bedeutungen:

α_m, β_m, die molaren Absorpt. Koeffiz. für O_2-O_2, O_2-X, c_{11}, c_{12}, die Konzentration der O_2-O_2, O_2-X, -Stoßpaare in Mol/cm³, l die Absorptionsweglänge.

Da die Extinktionskoeffizienten sich auf das einzelne Stoßpaar beziehen sollen, so muß noch durch den Faktor 1/2 vor β_m berücksichtigt werden, daß ein O_2-X nur halb so oft wie ein O_2-O_2 die Möglichkeit hat zu absorbieren, da in ihm nur e i n O_2 angeregt werden kann im O_2-O_2 aber alle beide. Gibt man hier wie bei den Kombinationsbanden die Konzentration der Stoßpaare durch gaskinetische Stoßzahl und Lebensdauer, letztere durch Wirkungsbereich und thermische Relativgeschwindigkeit ausgedrückt an, so erhält man:

$$c_{11} = \frac{\tfrac{1}{2} N_1^2 \, . \, \pi \, . \, d_{11}^2 \, . \, \delta_{11}}{N_L} \qquad c_{12} = \frac{N_1 \, N_2 \, . \, \pi \, . \, d_{12}^2 \, . \, \delta_{12}}{N_L}$$

Dabei sind wieder N_1 die Zahl der O_2-Moleküle, N_2 die Zahl der X-Moleküle im cm³, d_{11} und d_{22} die Durchmesser von O_2 und X, $d_{12} = d_{11}/2 + d_{22}/2$. δ_{11} und δ_{12} die Wirkungsbereiche von O_2-O_2 und O_2-X. Die experimentellen Absorptionskoeffizienten waren bestimmt durch die Gleichung:

$$\log I_0/I = \alpha \cdot p_1^2 + \beta \cdot p_1 \cdot p_2 \qquad (2)$$

somit gewinnt man durch einen Vergleich von (2) mit (3) für α_m und β_m die g l e i c h e n Umrechnungsfaktoren aus α und β:

$$\alpha_m = \frac{2 \, p_1^2 \, N_L}{l \, . \, N_1^2 \, . \, d_{11}^2 \, . \, \pi \, . \, \delta_{11}} \, \alpha \, ; \qquad \beta_m = \frac{2 p_1 p_2 \, . \, N_L}{l \, . \, N_1 N_2 \, \pi \, d_{12}^2 . \delta_{12}} \, \beta$$

und für den Quotienten:

$$\frac{\beta_m}{\alpha_m} = \frac{d_{11}^2 \, . \, \delta_{11}}{d_{12}^2 \, . \, \delta_{12}} \, \frac{\beta}{\alpha}$$

α_m) Ersetzt man hier wieder den Wirkungsbereich durch den halben gaskinetischen Durchmesser, so lassen sich die in Tabelle 3 angegebenen α_m Werte berechnen. Sie sind für lange Wellen zunächst von der gleichen Größenordnung wie die der Kombinationsbanden, wachsen dann aber schnell mit zunehmender Wellenzahl. Für kürzere als in Tabelle 3 angegebene Wellenlängen läßt sich der molare Extinktionskoeffizient aus den Messungen mit dem kleinen Druckrohr angeben. Sie werden in Tabelle 4 wiedergegeben, ebenso der molare Koeffizient, der sich aus Warburgs Messungen (3) bei 2090 AE berechnen läßt. Da nach den Warburgschen Versuchen das quadratische Druckabhängigkeitsgesetz dort nicht mehr streng gilt, wurde der Absorptionswert für 80 Atm als Mittelwert der Berechnung zu Grunde gelegt. Zum Vergleich werden außerdem die molaren Extinktionskoeffizienten angeführt, die für eine normale Absorption des Sauerstoffes gültig sind, wie sie in den Schumann-Runge-Füchtbauer-Banden und dem daran anschließenden Kontinuum vorhanden ist. Die Absorption in diesem Gebiet ist einer Arbeit von Ladenburg und Voorhis (22) entnommen worden. Die Koeffizienten wurden unter der Annahme der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für diese Absorption berechnet.

Tabelle 4.

λ in AE	α_m (Stoßpaar)		λ in AE	α_m (Molekül)	
2420	130		1570	$9{,}7 \cdot 10^4$	Schumann-Runge
2375	180	Kontinuum	1450	$4{,}8 \cdot 10^5$	Banden
2330	230	des			
2290	270	Tripletsystems		nach Ladenburg und Voorhis (22)	
2090	850	nach Warburg(3)			

Bei dem Vergleich der Extinktionskoeffizienten einer Bande mit quadratischer Druckabhängigkeit mit dem einer Bande, die dem Beerschen Gesetz folgt, muß man beachten, daß der erste für das Stoßpaar, der letzte für das Molekül definiert ist. Von den Koeffizienten darf man nur unter Berücksichtigung des vorhandenen Druckes, der einmal quadratisch, das anderemal linear in die Rechnung eingeht, auf die tatsächliche Absorption schließen.

Die Extinktionskoeffizienten der Kombinationsbanden (Seite 11) wie des Tripletsystems liegen mehrere Größenordnungen unter dem normalen. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist also ihre Absorption gegenüber der in den Schumannbanden extrem klein. Das erklärt auch die Tatsache, daß die Kombinationsbanden im Sonnenspektrum fast nicht beobachtbar sind.

β_m) Wir beschränken uns darauf den molaren Extinktionskoeffizienten β_m der O_2-X-Stoßpaare nur für ein Maximum $\lambda = 2632$ AE anzuführen. Die gaskinetischen Querschnitte sind dem Landolt-Börnstein entnommen.

	O_2-He	O_2-Ne	O_2-N_2	O_2-Ar	O_2-CO_2	O_2-O_2
d_{12}	2,40	2,65	3,06	2,95	3,08	2,96
$\beta_m(2632)$	0,4	1,6	13	18	21	21
β_m/α_m	0,02	0,074	0,64	0,87	0,98	1,00

Unter der Voraussetzung, daß die Lebensdauer der Stoßpaare im wesentlichen durch ihre Geschwindigkeiten und ihre kinetischen Querschnitte bestimmt ist, müssen also die β/α Werte durch das reziproke Verhältnis der Volumina ihrer Stoßpaare umgerechnet werden, um β_m/α_m zu gewinnen. Diese Voraussetzung ist wohl nicht immer zuverlässig erfüllt. Deswegen kann auf die physikalische Bedeutung der β_m und β_m/α_m Werte nicht allzu großes Gewicht gelegt werden. Jedenfalls zeigen die angebrachten Korrekturen, daß durch sie der Gang der β/α Werte um ein Geringes vermindert wird, daß aber die auf Grund plausibler Annahmen geschätzten Lebensdauern nicht in der Lage sind, den experimentellen Gang des Fremdgaseinflusses irgendwie auszugleichen.

Man kann in der Diskussion der Bandenträger noch ein wenig weiter kommen, wenn man theoretische Ueberlegungen heranzieht, die die gegenseitigen Wechselwirkungen der Stoßpaare erfassen.

Polarisationsmoleküle.

Bei allen bisher angestellten Ueberlegungen wurde nur der dynamische Teil des Stoßprozesses in Rechnung

gestellt. Es ist aber zu erwarten, daß die energetischen Verhältnisse während des Stoßes wesentlichen Einfluß auf den Charakter der Spektren haben. Da eine Spinwechselwirkung von vorn herein nicht in Betracht kommen kann (5), wird als übersichtliche und theoretisch am leichtesten zugängliche Wechselwirkung die van der Waalssche herangezogen, die schon bei vielen anderen optischen Problemen angewandt wurde, bei denen es sich um das Auftreten von Polarisationsmolekülen handelte (im folgenden mit Pol. Mol. abgekürzt). Diese Vorstellungen wurden zuerst von Finkelnburg auf den vorliegenden Fall übertragen (17), ohne jedoch näher ausgeführt worden zu sein.

Es wird im folgenden versucht, den Potentialverlauf zwischen zwei neutralen Molekülen anzugeben, insbesondere die Energie im Minimum, die Dissoziationsenergie abzuschätzen. Die Hilfsmittel dazu sind einmal die Londonsche Theorie über die gegenseitige Anziehung von durch van der Waals-Kräfte gebundenen Molekülen (23), (24), das anderemal die Wohlschen Vorstellungen über das Potential in Molekülnähe, die wesentlich den Abstoßungskräften Rechnung tragen (25). Danach wird zunächst das Potential zweier Moleküle in ein Anziehungs- und ein Abstoßungspotential zerlegt durch den Ansatz:

$$\varepsilon = -\frac{C}{r^6} + \frac{K}{r^n} \quad ; n > 6 \qquad (4)$$

r soll der Abstand der Moleküle von einander sein, C und K sind Anziehungs- und Abstoßungskonstanten. Nach der Londonschen Theorie gilt für das Anziehungspotential:

$$\varepsilon_{an} = -\frac{C}{r^6} = -17600 \cdot 10^{-48}/r^6 \cdot \sum_{KK'} \frac{f_{0K} f_{0K'}}{(E_K - E_0)(E_{K'} - E_0)(E_K + E_{K'} - 2E_0)} \qquad (5)$$

Hierin bedeuten $(E_K - E_0)$ die Energie der Absorptionseigenfrequenzen der wechselwirkenden Partner in Volt. Die f_{0k} sind die Dispersions-f-Werte, die klassisch ge-

sprochen die Oszillatorenstärke angeben, quantenmechanisch den Uebergangswahrscheinlichkeiten entsprechen. Beide Werte sind aus den Dispersionsformeln zu entnehmen. Sind für einen Partner diese Größen nicht hinreichend bekannt, so können sie mit geringerer Genauigkeit durch einen geeigneten Mittelwert der Energien der Eigenfrequenzen Δ F, der dem Schwerpunkt der Absorption entspricht, und durch seine Polarisierbarkeit α für lange Wellen ersetzt werden. Man erhält dann die Formel:

$$\varepsilon_{an} = -164/r^6 \cdot 10^{24} \alpha \cdot \Delta F \cdot \Sigma \frac{f_{0K}}{(E_K - E_0)(\Delta F + E - E_0)} \qquad (6)$$

Es wird zuerst das Anziehungspotential zweier O_2-Moleküle auf einander nach Formel (5) berechnet mit den Werten (k=2)

$E_1 - E_0 = 8{,}42$ V $\quad f_{01} = 0{,}202$
$E_2 - E_0 = 22{,}7$ V $\quad f_{02} = 5{,}93$

aus einer Dispersionsformel für O_2 nach Ladenburg und Wolfsohn (26). Es ergibt sich für O_2-O_2:

$$\varepsilon_{an} = 34{,}2 \cdot 10^{-48}/r^6$$

Für die anderen Pol. Mol. berechnet man unter Benutzung von Gleichung (6) mit den dem Absorptionsschwerpunkt entsprechenden Δ F-Werten und den Polarisierbarkeiten α:

	He	Ne	Ar	N_2	OC_2
ΔF	17,5	25	25 6	17	15,5
Δ	0,20	0,39	1,63	1,74	2,65

für das Anziehungspotential:

O_2-He : $\varepsilon_{an} = -5{,}08\ 10^{-48}/r^6$
O_2-Ne : $\varepsilon_{an} = -10{,}0\ 10^{-48}/r^6$
O_2-Ar : $\varepsilon_{an} = -34{,}7\ 10^{-48}/r^6$
O_2-N_2 : $\varepsilon_{an} = -36{,}4\ 10^{-48}/r^6$
O_2-CO_2 : $\varepsilon_{an} = -52{,}8\ 10^{-48}/r^6$

Die Energie erscheint hier überall in Volt.

Nach Gleichung (4) gibt es einen bestimmten Kernabstand d_0, für den das Anziehungspotential gleich dem Abstoßungspotential sein muß. Für diesen Punkt gilt:

$$C/d_0^6 = K/d_0^n$$

oder

$$K = C \cdot d_0^{n-6} \qquad (7)$$

d_0 ist nach Wohl der Abstand, bis zu dem sich zwei unendlich langsam bewegende Moleküle nähern. Er kann durch ein starres Kovolumen repräsentiert gedacht werden derart, daß:

$$b_0 = 2 \cdot \pi \cdot N_L \cdot d_0^3/3 ,$$

worin N_L die Loschmidtzahl ist, oder:

$$d_0^3 = 0{,}778.10^{-24} \cdot b_0$$

Die b_0-Werte, wie sie für die Gasmischungen zur Berechnung von K gebraucht werden, sind aus den kritisch korrigierten b_0-Werten der einzelnen Gase, die bei Wohl angegeben sind (25), durch Mittelbildung gewonnen worden.

Um den Potentialverlauf völlig beschreiben zu können, muß noch eine Annahme über den Abstoßungsexponenten n gemacht werden. Aus der Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten schließt Wohl für verschiedene Gase auf annähernd gültige n-Werte im Abstoßungsgesetz (25). In Ermangelung einer besseren Vorschrift wählt man wohl für eine Gasmischung das arithmetische Mittel der n-Werte der Partner als Abstoßungsexponent. Solcherart gemittelte b_0- und n-Werte sind in Tabelle 5 angegeben.

Mit diesen Annahmen lassen sich nun die Energien im Minimum der Potentialkurve ausrechnen. Für den Kernabstand im Minimum d_{min} gilt:

$$\frac{d\varepsilon}{dr} = 0$$

Man erhält für d_{min} aus Gleichung (4):

$$6\ C/d^7_{min} - n\ K/d_{min}^{n+1} = 0$$

Unter Berücksichtigung von (7) gewinnt man:

$$d_{min} = (n/6)^{1/(n-6)} \cdot d_0$$

Weiterhin wird die Energie im Minimum:

$$\varepsilon_{min} = -C/d^6_{min} + K/d^n_{min} = -C/d^6_{min} \cdot (1-6/n)$$

$$\varepsilon_{min} = -\frac{C}{d_0^6 \cdot (n/6)^{6/(n-6)}} \cdot (1-6/n)$$

Die Ausrechnung liefert die in Tabelle 5 zusammengestellten Werte.

Tabelle 5.

Pol. Mol.	b_0	$d_0^6 \cdot 10^{48}$	n	$(n/6)^{6/n-6}$	$C.10^{48}$	ε_{min}
O_2 -O_2	42,5	1123	21	1,65	34,2	0,013
O_2 -He	24	650	15	1,85	5,08	0,0025
O_2 -Ne	43,1	562	18,5	1,72	10,0	0,0059
O_2 -N_2	22,7	1410	21,5	1,64	36,4	0,011
O_2 -Ar	52,8	1142	19	1,70	34,7	0,012
O_2 -CO_2	57,1	1550	55,5	1,31	52,8	0,023

Die Wechselwirkungsenergie ist wieder in Volt angegeben.

Diese für die Dissoziationsenergie der Pol. Mol ausgerechneten Werte in der Größenordnung von einigen Hundertsteln Volt, gelten nur für den Grundzustand der Moleküle, da alle zur Rechnung herangezogenen Daten aus dem Grundzustande abgeleitet sind. Man darf demnach nicht erwarten, diese Energien in den Spektren maßgebend zu sehen, denn es befindet sich immer ein Partner oder sogar wie in den Kombinationsbanden alle beide in einem angeregten Zustand. Die Energien sollten etwas größer sein als im Grundzustand, da die Polarisierbarkeit im angeregten Zustand im allgemeinen stärker ist, in Uebereinstimmung mit den Energieabschätzungen aus der Bandenbreite der Kombinationsbanden, die nach Finkelnburg (17) zu etwa 0,04 bis 0,05 Volt führen. Dividiert man aber die Dissoziationsenergien der Pol. Mol. durch

den Wert von O_2-O_2, gibt man also ihre Wechselwirkungsenergie in Einheiten der O_2-O_2-Energie an, so gewinnt man Relativwerte, die auch für den angeregten Zustand eines O_2-Moleküls gültig sein sollten. Da der angeregte Partner im Tripletsystem sich immer in demselben Zustand befindet, muß auch seine Einwirkung auf die anderen Moleküle stets in gleicher Weise erfolgen.

In einer Gegenüberstellung von solchen Relativenergien mit den experimentell gefundenen β/α Werten, die die Absorptionsintensitäten der Pol. Mol. charakterisieren, zeigt sich in beiden Reihen ein deutlicher Gang im gleichen Sinne:

Pol. Mol.	β/α	ε_{min}
O_2 -O_2	1,0	1,00
O_2 -He	0,01	0,19
O_2 -Ne	0,053	0,45
O_2 -N_2	0,71	0,86
O_2 -Ar	0,86	0,92
O_2 -CO_2	1,1	1,75

Stärke und Reihenfolge des Fremdgaseinflusses spiegeln sich in den van der Waals-Wechselwirkungen wieder. Freilich zeigt die Spalte der Absorptionskoeffizienten einen Gang von zwei Zehnerpotenzen, während in den Energien nur ein Gang von einer Zehnerpotenz auftritt. Eine quantitative Uebereinstimmung kann aber auch garnicht erwartet werden, da sicherlich kein linearer Zusammenhang zwischen β/α und ε_{min} vorliegt. Die Gegenüberstellung sollte nur zeigen, daß wir es hier wirklich mit Polarisationsmolekülen zu tun haben, in denen die nach der Theorie zu erwartenden Wechselwirkungen entscheidenden Einfluß auf die Intensitäten der Spektren haben. Wie weit sich die Energieunterschiede in der Lebensdauer oder im Absorptionskoeffizienten der Pol. Mol. bemerkbar machen, ist vorerst nicht einwandfrei zu entscheiden, solange nichts Näheres über den angeregten Term und seine Erzeugungsbedingungen bekannt ist.

Es muß noch mit einigen Worten auf einen Deutungsversuch der Tripletstruktur eingegangen werden, den Finkelnburg (17) vor kurzem unternommen hat. Finkelnburg schließt aus der Tatsache, daß die Abstände der drei Maxima in cm^{-1} über das ganze Bandensystem hin konstant bleiben, daß die Tripletstruktur der Banden nicht auf einer Aufspaltung des Elektronentermes beruhen könne. Da die Banden des wenig schwingenden, wie die des fast dissoziierenden Moleküles beobachtet werden, müßte eine Aenderung dieser Abstände wegen der Elektronen-Schwingungskopplung mit wachsendem v' wahrnehmbar sein. Da auch eine überlagerte Rotationsstruktur nicht für die Triplets verantwortlich gemacht werden kann ((5) Seite 82), sollen sie auf einer Kernschwingung innerhalb eines O_2-O_2 beruhen, und zwar soll die Bindungsenergie zwischen ihnen gerade so groß sein, daß jeweils nur drei Schwingungsquanten auftreten, das vierte schon würde die Dissoziationsenergie überschreiten. Es sollen weiterhin diese Banden auch von O_2-X-Pol. Mol. absorbiert werden können, derart, daß die grobe Schwingungsstruktur dem O_2 angehört, daß aber die Kernschwingung O_2-X sich dieser überlagert und zu dem Auftreten der drei Maxima führt. Die Schwingungsquanten solcher Pol. Mol. (wenn man diese in erster Näherung als harmonische Oszillatoren auffaßt) sind einmal von den zwischen ihnen herrschenden Bindungskräften, das anderemal von der reduzierten Masse abhängig. Finkelnburg erwartet deshalb eine Aenderung der Abstände der Maxima für verschiedene O_2 - X - Spektren. Auf Grund der bisher beschriebenen Versuche ist man in der Lage, die Finkelnburgschen Ueberlegungen durch das Experiment zu prüfen.

Zunächst soll abgeschätzt werden, welche Grundschwingungsgrößen für die Pol. Mol. zu erwarten sind, wenn die oben gegebenen Darstellungen der Potentialkurven solcher Moleküle zu Grunde gelegt werden. Die Ansätze gelten wieder nur für den Grundzustand der Moleküle, die Relativwerte dürften aber auch hier verläßlich sein. Es wurde dort der Ansatz für das Potential gemacht:

$$\varepsilon = -C/r^6 + K/r^n \qquad n > 6 \qquad (4)$$

Um die Kraft $\mathfrak{K} = -\frac{d\varepsilon}{dr}$ für kleine Elongationen ξ aus der Ruhelage d_{min} zu gewinnen, entwickelt man $\mathfrak{K}$ an der Stelle d_{min} nach α und bricht mit dem in ξ linearen Glied die Entwicklung ab:

$$\mathfrak{K}(d_{min}) = \mathfrak{K}_0 + \frac{\mathfrak{K}'}{1!} \cdot \xi + \cdots$$

oder

$$-\left(\frac{d\varepsilon}{dr}\right)_{d_{min}} = 0 - \left(\frac{d^2\varepsilon}{dr^2}\right)_{d_{min}} \cdot \xi + \cdots = -f\,\xi$$

Für die Grundschwingung ν_0 hat man dann zu erwarten:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{f/\mu}$$

wenn c die Lichtgeschwindigkeit und μ die reduzierte Masse der Schwingungspartner bedeuten. Nun wird durch Ausführen der Differentiation in (4)

$$f = \left(\frac{d^2\varepsilon}{dr^2}\right)_{d_{min}} = \frac{67.C}{d_{min}^8} - \frac{n(n+1)\,K}{d_{min}^{n+2}}$$

Unter Benutzung von (7):

$$f = C/d_{min}^8 \cdot (6n-6)$$

In Tabelle 6 sind die aus C, d_{min} und n berechneten f-Werte in CGS-Einheiten angegeben sowie ν, ν_0 (relat.) und ε_{min} (relat.). C, d_{min} und n sind Tabelle 5 zu

Tabelle 6.

Pol. Mol.	f.10^{-4}	μ 6,06.10^{23}	ν_0 (cm^{-1})	ν_0(rel.)	ε_{min}(rel.)
O_2 -O_2	2,15	16	48	1,00	1,00
O_2 -He	0,38	3,56	43	0,90	0,19
O_2 -Ne	1,02	12,3	39	0,81	0,45
O_2 -N_2	1,76	14,9	45	0,94	0 86
O_2 -Ar	1.76	17,7	41	0,85	0,92
O_2 -CO_2	9,75	18,5	95	2,0	1,75

entnehmen, C muß noch durch den Faktor $1{,}59.10^{-12}$ in CGS-Einheiten umgerechnet werden.
Es ergeben sich so für die einzelnen Pol. Mol. zwar ganz verschiedene Kraftkonstanten, die Unterschiede werden aber immer durch die reduzierten Massen ausgeglichen, sodaß die Grundschwingungen dieselben bleiben. Nur für CO_2 erhält man einen hohen f-Wert, der nicht durch μ korrigiert werden kann. Die Grundschwingung wird im O_2-CO_2 doppelt so groß wie im O_2-O_2.

Nach der Finkelnburgschen Theorie erwartet man zunächst, daß vom O_2-Ne, da es nur die Hälfte der Bindungsenergie des O_2-O_2 besitzt, das zweite Kernschwingungsquant nicht mehr ausgebildet werden kann. D. h. aber durch Ne-Zusatz dürfen wohl die beiden langwelligen Maxima eines Triplets verstärkt werden aber nicht mehr das kurzwellige. Von einer solchen Intensitätsänderung innerhalb eines Triplets ist auf den Ne-Aufnahmen, wie aus Tabelle 3 (Seite 35) hervorgeht, nichts zu merken. Für Stickstoff und Argon sind keine großen Aenderungen des ‚induzierten' Systems gegenüber dem reinen O_2-System zu erwarten. Für CO_2 sollten die Abstände der Maxima sich verdoppeln. Es wurde im experimentellen Teil ein Versuch beschrieben (Seite 34), in dem die Absorption ausschließlich von den Pol. Mol. O_2-CO_2 hervorgerufen wurde. Das Ergebnis war, daß die Abstände der Maxima sich innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 10 cm^{-1} nicht änderten. Danach müßten die hypothetischen Kernschwingungen des O_2-CO_2 bis auf mindestens 10 % mit der O_2-O_2-Schwingung übereinstimmen. Die Finkelnburgsche Annahme kann also nicht durch die Experimente bestätigt werden.

Es erscheint abwegig, Teile des Tripletsystems durch Absorptionen außerhalb des O_2 erklären zu wollen. Weil die Struktur und Intensitätsverteilung innerhalb des Systems nicht durch Fremdgas beeinflußbar ist, muß die Absorption als Ganzes einem O_2 zugeschrieben werden. Lediglich die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung des Systems kann durch Fremdgas verändert werden.

Im übrigen läßt sich nach der Finkelnburgschen Theorie nicht verstehen, warum die Molekülkernschwingungen nicht auch bei den Kombinationsbanden auftreten, deren Wechselwirkungsenergien im angeregten Zustand praktisch

dieselben sind wie im Tripletsystem. Denn durch den Finkelnburgschen Deutungsversuch ist für die Bindungsfestigkeit im Tripletsystem eine obere Grenze von 0,055 und eine untere von 0,035 Volt festgelegt.

Nach den hier angestellten Ueberschlagsrechnungen ist außerdem garnicht zu erwarten, daß die Kern-Schwingung eines Pol. Mol. in einem Elektronen-Schwingungsübergang beobachtet werden kann. Vergleicht man nämlich die nach Tabelle 6 berechenbare Grundschwingungsdauer:

$$T_0 = \frac{1}{\nu_0 \cdot c} \cong 10^{-12}$$

mit der Lebensdauer eines solchen Pol. Mol. (Seite 16)

$$\tau = \frac{4\delta}{V_r} \cong 10^{-13}$$

so findet man, daß ein solches Molekül während seiner Existenz höchstens eine Schwingung ausführen kann.

Teil 3

Das Herzbergsystem

In einer kurzen Mitteilung an die Naturwissenschaften beschreibt Herzberg (12) ein neues, sehr schwaches O_2-Bandensystem zwischen 2600 und 2400 AE. Er konnte in Absorption bei einer Weglänge von 25 m und einer Atmosphäre reinen Sauerstoffes acht rasch konvergierende Banden erhalten, die nur aus einem einzigen, kantenlosen, nach rot abschattierten Zweig bestehen. Die extrapolierten Nullinien werden von ihm angegeben. Aus den Rotationskonstanten des oberen Zustandes, die sich aus dem bekannten B"-Wert des Grundzustandes und den zweiten Differenzen der Rotationslinien berechnen lassen, findet er für v' = o einen Kernabstand von $r'_0 = 1{,}508$ gegenüber $r''_0 = 1{,}207$ im Grundzustand. Da es sich nur um einen Q-Zweig handeln kann und da die Konvergenzstelle des Systems der Bindungsenergie des O_2 im Grundzustand entspricht, die Dissziation also in normale Atome erfolgt, wird als oberer Zustand ein $^3\Sigma^+$ Term gewählt,

der grade in Kombination mit dem $^3\Sigma_g^-$ Grundzustand nur Q-Zweige liefert, wenn das Uebergangsverbot $\Delta K = o$ durchbrochen wird.

Anscheinend unabhängig davon beschreibt L. Hermann (27) in den C. R. dasselbe System. Er untersucht die Banden mit einem 2 m Rohr in einem Druckbereich von 5 bis 25 Atm. Die Rotationsstruktur der Bande v' = 5 (nach der Herzbergschen Numerierung) wird angegeben. Im Gegensatz zu Herzberg findet Hermann außer einem R-Zweig einen schwachen P-Zweig. Das aus der Rotationsanalyse errechnete Trägheitsmoment gibt er mit $0{,}9.10^{-40}$ an, was einem Kernabstand von r = 0,26 AE entsprechen würde. Bei höherem Druck erscheinen die diffusen Banden des Tripletsystems. Eine Termdeutung wird nicht vorgeschlagen. In einer weiteren Arbeit (28) mißt er die Herzbergbanden in der Atmosphäre. Es wird annähernd die Lage der Kanten angegeben. Hermann findet nach langen Wellen noch zwei weitere, nicht mehr meßbare Banden, wonach die v'-Numerierung von Herzberg um zwei zu erhöhen wäre. Leider geht aus seinen Angaben nicht hervor, ob es sich hier wirklich um das Herzberg- oder das Tripletsystem handelt, das auch jetzt wieder auftritt.

Des weitern untersuchten D. Chalonge und E. Vassy (31) die Absorption des O_2 im Ultraviolett in der Atmosphäre. Mit Weglängen von 400 m bis 6 km fanden sie das Herzbergsystem, dem sich schwach die Struktur der Tripletbanden überlagert. Sie machen auf eine kontinuierliche Absorption in dem an die Banden nach kurzen Wellenlängen anschließenden Gebiet aufmerksam, die aber auch schon, wie aus der reproduzierten Photometerkurve hervorgeht, im Bandengebiet vorhanden ist und die nicht auf einer Streuung in der Atmosphäre oder einer Ozonabsorption beruhen kann, sondern dem O_2 zugeschrieben werden muß.

Die geringen in der Literatur vorhandenen, zum Teil sich widersprechenden Angaben veranlaßten, das Herzbergsystem noch einmal zu messen. In der Arbeit von Finkelnburg und Steiner (5) wurde gezeigt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die von Herzberg extrapolierten Nullinien mit dem mittleren Maximum eines Triplets übereinstimmen. Ein Zusammenhang der beiden Systeme ist

danach trotz ihres ganz verschiedenen Aussehens von vornherein nicht von der Hand zu weisen. Um in dieser Frage einige Aussagen zu gewinnen, sollte die Eigendruckabhängigkeit des Herzbergsystems und seine Beeinflussung durch Fremdgas gemessen werden.

In verschiedenen Weglängen und Druckbereichen wurde das Herzbergsystem untersucht. Bei einer Absorptionsschicht von 5 m tritt es mit 5 Atm reinem O_2-Druck auf. Die Linien sind noch schwach, sie verstärken sich mit steigendem Druck, während gleichzeitig das Tripletsystem erscheint. Allmählich gerät der kurzwellige Teil des Herzbergsystems in das Gebiet völliger Absorption, im Mittelteil wird es ganz vom Tripletsystem aufgenommen, o h n e daß nach langen Wellen neue Herzbergbanden auftreten. Derselbe qualitative Verlauf ergibt sich, wenn

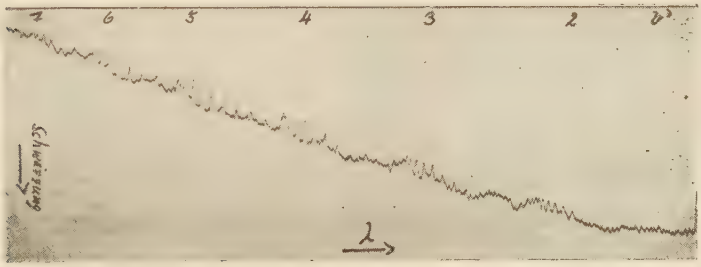


Bild 3

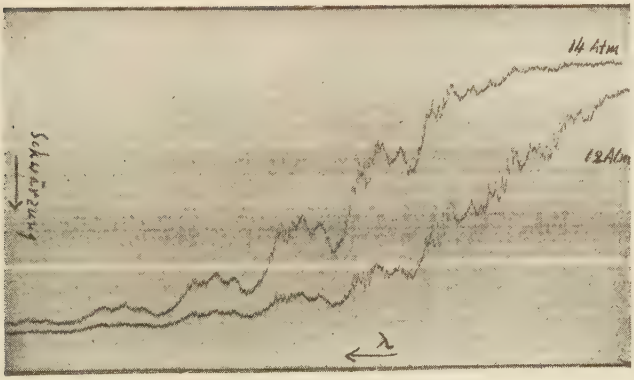


Bild 4

man zu einer Weglänge von 7,5 m übergeht, beide Systeme absorbieren hier entsprechend früher. In Bild 3 und 4 sind die beschriebenen Verhältnisse deutlich erkennbar. Das erste zeigt die Herzbergbanden, wie sie bei 7,5 m Absorptionsweg und 5 Atm O_2 aussehen, das zweite gibt die Ueberlagerung mit dem Tripletsystem und schließlich völliges Ueberwiegen des letzteren bei 12 bezw. 14 Atm O_2 und 5 m Weglänge.

Die gleichmäßige Intensitätsverteilung innerhalb der mittleren Herzbergbanden kommt in Bild 3 gut zum Ausdruck. Während die 6. und 7. Bande, die letzte vor der Konvergenzstelle beobachtete, nur wenig an Intensität abnehmen, fallen die Banden nach langen Wellen sehr rasch ab, die o. ist kaum noch wahrzunehmen.

Es macht sich außerdem unter den Banden von Herzberg noch deutlich eine kontinuierliche Absorption bemerkbar, die bis zur Bande $v' = 3$ schwach ist, dann aber stetig bis über die letzte Bande $v' = 7$ hinaus wächst, soweit sich auf den Aufnahmen die Absorption verfolgen läßt. Bemerkenswert ist, daß das Kontinuum auch dort gleichmäßig ansteigt, wo sich die Konvergenzstelle der Herzbergbanden befinden sollte. Auf dem Grunde dieses Kontinuums tritt, allerdings noch schwach, die wellige Struktur der Tripletbanden hervor. Dies erweckt den Eindruck, daß es sich im Bandengebiet garnicht um ein echtes Kontinuum handelt, sondern einfach um das Tripletsystem, dessen Maxima bei so kleinen Drucken nur schwach ausgeprägt sind. Damit würde in Einklang stehen, daß gerade die letzten Maxima im Tripletsystem vor der Konvergenzstelle sich nur wenig von einem kontinuierlichen Grunde abheben, um schließlich ganz im Kontinuum zu verschwinden. Die Vermutung, daß man es hier mit dem Tripletsystem zu tun hat, kann durch die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten und der Druckabhängigkeit des kontinuierlichen Untergrundes bewiesen werden.

Wellenlängen. Es sollen zunächst die gemessenen Rotationslinien und Konstanten des Herzbergsystems wiedergegeben werden. Es wurden insgesamt 8 Banden beobachtet, von denen aber nur die 6 kurzwelligen gemessen werden konnten. Es zeigte sich, daß jede Bande

aus einem einzigen, kantenlosen, nach rot abschattierten Zweig besteht, dessen Rotationslinien bei der verwandten Dispersion von 9 AE/mm schon aufgelöst sind. Da sich auf keiner Aufnahme auch nur die Andeutung eines zweiten Zweiges fand, kann die Beobachtung von Hermann nicht richtig sein. Die Linien wurden auf der Original-

Tabelle 7.

Rotationslinien des Herzbergsystems, v'-Numerierung nach Herzberg

v' = 2			v' = 3		
K	beoachtet	berechnet	K	beobachtet	berechnet
17	38944	0	19	39421	0
15	38985	+1	17	39474	−1
13	39023	0	15	39519	−1
11	39048	+1	13	39558	0
9	39082	0	11	39592	0
7	39104	−1	9	39630	+1
5	39121	−1	7	39645	0
3		39131	5	39661	+1
1		39138	3	39674	+1
0		39139	1		39682
			0		39683

v' = 4			v' = 5		
K	beobachtet	berechnet	K	beobachtet	berechnet
17	39945	1	19	40287	−1
15	39993	+0	17	40344	0
13	40037	0	15	40399	−2
11	40075	−1	13	40444	−1
9	40105	0	11	40484	−1
7	40139	+1	9	40516	0
5	40149	0	7	40543	+1
3		40162	5	40563	0
1		40170	3	40578	0
0		40171	1		40586
			0		40588

	v' = 6			v' = 7	
K	beobachtet	berechnet	K	beobachtet	berechnet
17	40665	—3	13	40983	0
15	40720	—1	11	41030	+1
13	40769	+1	9	41070	0
11	40812	—1	7	41103	0
9	40846	+1	5	41126	+1
7	40876	0	3	41143	0
5	40896	+2	1	41154	0
3	40914	0	0		41156
1	40921	+1			
0		40924			

platte gegen Eisenlinien vermessen. Wegen des benötigten Druckes von 3 bis 5 Atm sind die Rotationslinien schon schwach druckverbreitert und konnten bei der angegebenen Dispersion nur mit einer Genauigkeit von 1 cm^{-1} gemessen werden. Da die Herzbergsche Deutung der Banden als Kombination des $^3\Sigma_g^-$ Grundzustandes mit einem $^3\Sigma_\mu^+$ Term, bei der nur Q-Zweige auftreten können, als richtig angesehen werden muß, wurde für die Berechnung der Rotationskonstanten folgende eingliedrige Formel benutzt:

$$\nu = \nu_0 + (B'' - B'). K. (K + 1)$$

Die Meßgenauigkeit reichte nicht aus, noch ein weiteres Glied in der Formel zu berücksichtigen. Darin ist die Rotationskonstante des Grundzustandes B" = 1,4375 cm^{-1}. Da der Sauerstoff kein Kernmoment besitzt, fallen für den Grundzustand alle geradzahligen Rotationslinien aus. Tabelle 7 enthält die gemessenen und nach der Formel berechneten Rotationslinien. In Tabelle 8 sind die extrapolierten Nullinien ν_0, die ersten und zweiten Schwingungsdifferenzen $\Delta\left(G_{v+1/2}\right)$ und $\Delta\left(\Delta G_{v+1/2}\right)$, die Rotationskonstanten B' sowie die Kernabstände r gegeben.

Die wesentlichen Ergebnisse Herzbergs werden durch diese Messungen bestätigt. Auch seine v'-Numerierung wurde beibehalten, da nach langen Wellen keine neuen Banden gefunden werden konnten. Das viel zu kleine Trägheitsmoment, das Hermann für den oberen Zustand

angibt, beruht offenbar auf seiner falschen Deutung der Rotationsstruktur.

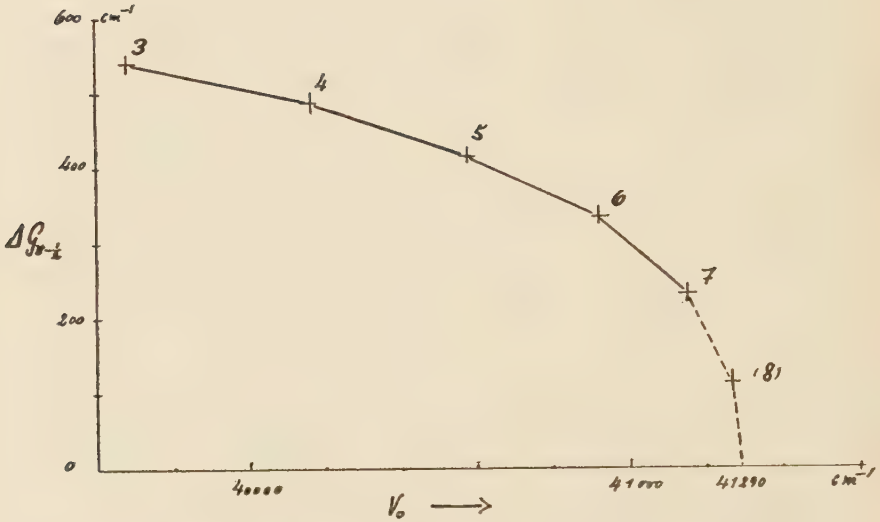
Tabelle 8.

v'	ν_0	$\Delta(G_{v+1/2})$	$\Delta(\Delta G_{v+1/2})$	B'	r
0				0 88	1,54 extrp.
1				0 84	1,58 extrap.
2	39139	544		0.80	1,62
3	39683	488	56	0 75	1.67
4	40171	417	71	0,70	1.73
5	40588	336	81	0,64	1,80
6	40924	232	104	0,58	1,90
7	41156	(112)	(120)	0,49	2,07
(8)	(41268)				

Die Dissoziationswärme von O_2. Die Banden konvergieren sehr rasch und zwar, wie Herzberg (12) gezeigt hat, zur Dissoziationsstelle des Grundzustandes, es entstehen also normale ^3P-Atome. Wie schon aus der starken Zunahme des Kernabstandes mit v' geschlossen werden kann, können die Banden fast bis zur Konvergenzstelle beobachtet werden. Aus ihrer Konvergenz läßt sich ein etwas genauerer Wert für die Dissoziationsenergie des Sauerstoffmoleküls im Grundzustand herleiten, als bisher aus der Konvergenz der Schumann-Runge-Füchtbauerbanden und der Anregungsenergie des ^1D-Termes des O-Atomes berechnet werden konnte. (29), (30). Zu diesem Zweck sind die $\Delta\left(G_{v-1/2}\right)$ Schwingungsdifferenzen gegen die Nullinien in Figur 14 aufgetragen. Da die Absorption aus dem nullten Schwingungszustand des Grundzustandes erfolgt, gibt die extrapolierte Wellenzahl direkt die Dissoziationsenergie des Sauerstoffes. Das 8. Schwingungsquant konnte nicht mehr beobachtet werden, daraus darf nicht, wie Herzberg es getan hat, der Schluß gezogen werden, daß es nicht mehr vorhanden ist, zumal Chalonge und Vassy (31) bei einer Weglänge von 1,5 km in der Atmosphäre noch bis zu 41 270 cm^{-1} Andeutungen von Rotationsstruktur finden.

Aus dem Gang der $\Delta\ (G_{v+1/2})$ Differenzen läßt sich annähernd das 8. Schwingungsquant berechnen. Ein

Figur 14



neuntes kann nicht mehr auftreten, da $\Delta G_{8^1/_2}$ negativ werden würde. Die Extrapolation ist auf etwa $\pm$ 40 cm^{-1} möglich. Man gewinnt so als neuen Wert für die Dissoziationsenergie des O_2:

$$41290 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$$

oder $5{,}094 \pm 0{,}005$ Volt

gegenüber dem alten von Herzberg angegebenen Wert (30) von $5{,}09 \pm 0{,}02$ Volt.

Druckabhängigkeit und Fremdgaseinfluß. Um die Druckabhängigkeit der Herzbergabsorption zu gewinnen, wurden Aufnahmen mit dem langen Absorptionsweg von 740 cm in einem Bereich von 2—10 Atm vorgenommen. Selbst bei den niedrigsten Drucken ließ sich das Herzbergsystem nicht von dem oben beschriebenen, welligen, kontinuierlichen Grunde trennen. Es wurde zunächst versucht, die Höhe einer einzelnen Rotationslinie auf den Photometerkurven mit wachsendem Druck zu verfolgen. Dies läuft aber auf eine Differenzmessung der oberen Absorptionsspitze gegen den kontinuierlichen

Grund hinaus und ist deswegen unzuverlässig. Trägt man trotzdem diese Absorption versuchsweise in einem log I_0/I, p-Diagramm ein, so zeigt sich ein Verlauf, der deutlich schwächer als linear mit p wächst. Auf jeden Fall ist der Absorptionsverlauf in den Rotationslinien nicht mit einer quadratischen Druckabhängigkeit vereinbar, in Uebereinstimmung mit der Tatsache, daß die Herzbergbanden bei höherem Druck durch das Tripletsystem mit quadratischer Druckabhängigkeit überholt werden, was andernfalls nicht zu verstehen wäre.

Aus denselben Aufnahmen läßt sich aber die Druckabhängigkeit des kontinuierlichen Grundes bestimmen, von dem sich das Herzbergsystem abhebt. Es ergab sich, daß für einen Bereich von 5—10 Atm deutlich eine quadratische Druckabhängigkeit vorliegt. Von 0—5 Atm läßt sich wegen der Schwäche der Absorption kein eindeutiger Absorptionsverlauf zuordnen. Es besteht aber kein hinreichender Grund in diesem Bereich, eine andere Abhängigkeit für den kontinuierlichen Grund zu fordern.

Zu diesem Befunde paßt gut das Verhalten der Absorption bei Fremdgaszusatz. Es wurden im 740 cm Rohr zu 3 Atm O_2 3 Atm CO_2 hinzugefügt. Dabei zeigte sich, daß nur der kontinuierliche Untergrund erheblich verstärkt wird, wobei außerdem die Tripletstruktur deutlicher hervorgehoben wird, während die Rotationslinien nicht merkbar beeinflußt werden.

Diese Messungen werden ergänzt durch die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten. Nimmt man für das Herzbergsystem annähernde Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an, so findet man etwa für den Extinktionskoeffizienten der stärksten Rotationslinien der Bande $v' = 4$:

$$\alpha_m = 0{,}3$$

einen Wert, der ungefähr halb so groß ist wie der in der atmosphärischen A-Bande.

Für den kontinuierlichen Untergrund muß nach dem Vorhergehenden der molare Extinktionskoeffizient für die Stoßpaare zu Grunde gelegt werden. Unter denselben Annahmen, wie sie Seite 32 ff. für das Tripletsystem gemacht wurden, findet man:

λ in AE	α_m
2616	24
2578	31
2505	78
2474	115
2449	147

Bemerkt man, daß die hier angegebenen Wellenlängen im allgemeinen einem Minimum der Absorption zwischen zwei Triplets entsprechen, so zeigt ein Vergleich mit den in Tabelle 3 angegebenen Koeffizienten, daß es sich hier um ein und dasselbe System handelt. Der kontinuierliche Grund unter den Herzbergbanden rührt also vom Tripletsystem her, dessen Maxima noch nicht so scharf hervortreten wie bei hohem Druck. Auch die im Anschluß an die Konvergenzstelle vorhandene kontinuierliche Absorption gehört wahrscheinlich zum Tripletsystem. Es ist nicht zu erwarten, daß ein zum Herzbergsystem gehörendes Kontinuum wegen seiner Schwäche zur Beobachtung gelangen könnte. Selbst bei sehr kleinen Drucken dürfte das zum Tripletsystem gehörende Kontinuum hier weit stärker absorbieren.

Es hat sich gezeigt, daß in der Gegend von 2400 bis 3000 AE zwei verschiedene Absorptionssysteme des Sauerstoffes unabhängig von einander bestehen. Beide sind in ihrem Auftreten nur durch einen anderen Druckbereich gekennzeichnet. In einem Zwischenbereich können beide gleichzeitig erscheinen. Ob zwischen den beiden Systemen irgendein Zusammenhang, wie aus der gleichen Konvergenzstelle und der Uebereinstimmung der Schwingungsquanten vermutet werden kann, vorliegt, kann noch nicht entschieden werden, solange für das Tripletsystem keine einwandfrei Termdeutung existiert.

Schluß

Stellt man noch einmal die Gesamtheit der beobachteten Spektren zusammen, so ergibt sich zwanglos eine Einteilung in folgende drei Gruppen.

Gruppe 1: lineare Druckabhängigkeit, kein Fremdgaseinfluß.

Hierher gehören die atmosphärischen Sauerstoffbanden und das Herzbergsystem. Für das letztere konnte der Absorptionsverlauf nur wahrscheinlich gemacht werden. Beide Systeme besitzen Feinstruktur. Ihre im Vergleich mit einer normalen Absorption kleinen Extinktionskoeffizienten zeigen, daß es sich in Uebereinstimmung mit der Deutung um eine verbotene Absorption handelt. Wahrscheinlich fällt in diese Gruppe die Absorption zum $^1\Delta$ Term bei etwa 10000 cm^{-1}, die in dieser Arbeit aber nicht beobachtet werden konnte. Auch diese Absorption ist, wie sich aus den Aufnahmen von Ellis und Kneser schließen läßt, verboten.

Der Bandenträger ist in allen Fällen das einzelne ungestörte Molekül.

Gruppe 2: quadratische Druckabhängigkeit, kein Fremdgaseinfluß.

Dazu rechnen die Kombinationsbanden. Da sie eine quadratische Druckabhängigkeit zeigen, ohne aber von Fremdgas verstärkt zu werden, müssen zwei O_2 wesentlich an der Absorption teilhaben. Die Kombinationsbeziehungen lehren, daß gleichzeitig zwei Elektronenterme angeregt werden. Wegen der geringen Extinktionskoeffizienten gehören die Banden zu verbotenen Uebergängen.

Der Bandenträger ist ein O_2-O_2.

Gruppe 3: quadratische Druckabhängigkeit, Fremdgaseinfluß.

Hierunter fällt das Tripletsystem. Im Gegensatz zu den Kombinationsbanden geht die Absorption im Stoß nur in einem O_2 vor sich, da 1. die Banden zur Dissoziationsstelle des O_2 im Grundzustand konvergieren, 2. ein zugesetztes Fremdgas nur die Absorptionswahrscheinlichkeit erhöht, nicht aber das Spektrum als solches verändert. Der Extinktionskoeffizient entspricht noch der Größenordnung einer verbotenen Absorption. Wie die quantitativen Ergebnisse

der Versuche mit Fremdgas zeigen, kann der unangeregte Stoßpartner, der erst die Absorption im O_2 hervorruft, durch ein anderes Atom oder Molekül ersetzt werden. Die zwischen den Stoßpartnern zur Wirkung kommenden van der Waalsschen Wechselwirkungskräfte sind in der Lage, qualitativ den Gang der Einwirkung der Fremdgase wiederzugeben.

Der Bandenträger ist ein nur im Stoß absorbierendes O_2-Molekül, oder ein O_2-O_2 bzw. O_2-X. Polarisationsmolekül. Die von Finkelnburg vorgeschlagene Deutung der Tripletstruktur als Kernschwingung eines O_2-O_2 ist auf Grund der Experimente nicht haltbar. Auch die zuerst von Finkelnburg und Steiner angegebene Deutung als Termaufspaltung ist nicht in sich widerspruchsfrei. Es erscheint notwendig, das vorliegende Material in verschiedener Hinsicht zu erweitern (Untersuchung anderer Banden den O_2, Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Absorption), ehe eine theoretische Einordnung des Tripletspektrums möglich ist.

Literaturverzeichnis

(1) J. Janssen, C. R. **101**, 642, 1885.
C. R. **102**, 1352, 1886.
C. R. **106**, 1118, 1888.
C. R. **108**, 1035, 1889.

(2) G. D. Liveing und J. Dewar, Proc. roy. soc. **46**, 222, 1890.

(3) E. Warburg, Sitzungsb. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1914, 832, 1915, 230.

(4) E. Baur, Handbuch d. angewandt. physikal. Ch. Bd. 5, 98, 1907.

(5) W. Finkelnburg und W. Steiner, Z. Phys., **79**, 69. 1932.

(6) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2027 1924.

(7) J. C. McLennan, H. D. Smith, M. A. u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Sekt. III, **24**, 65. 1930.

(8) O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. **14**, 609, 614. 1928.

(9) M. Guillien, C. R. **198** 1223. 1934.

(10) M. Guillien C. R. **198**, 1486. 1934.

(11) J. W. Ellis und H. O. Kneser, Z. Phys., **86**, 583. 1933.

(12) G. Herzberg, Die Naturwissenschaft., **20**, 577, 1932.

(13) W. Weizel, Bandenspektra, Handb. d. Experimentalphysik, Ergänzungswerk, Bd. 1 S. 367.

(14) Jevons, Report on Bandspektra S. 291.

(15) L. Hermann, C. R. **198**, 2156. 1934.

(16) Tolman, Statistical mechanics, S. 246.

(17) W. Finkelnburg, Z. Phys. **90**, 1, 1934.

(18) K. A. Angström, Phys. Rev. **1**, 597, 1892. Ann. d. Phys. **6**, 163, 1901.

(19) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. **29,** 180, 1909. **33,** 585, 1910.

(20) Schäfer und Matossi, Das Ultrarote Spektrum S. 218 (Struktur der Materie Bd. 10)

(21) M. Lambray, Annales de Phys. **14,** 95. 1930.

(22) R. Ladenburg u. C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **43,** 315.

(23) F. London, Z. Physik **63,** 245, 1930.

(24) F. London, Z. physikal. Ch. (B) **11,** 222, 1931.

(25) K. Wohl, Z. physikal. Ch. (B) **14,** 36, 1932.

(26) R. Ladenburg und G. Wolfsohn, Z. Physik **79,** 42 1932.

(27) L. Hermann, C. R. **196,** 1877, 1933.

(28) L. Hermann, C. R. **197,** 1342, 1933.

(29) R. Frerichs, Physic. Rev. **36,** 398, 1930.

(30) G. Herzberg, Z. physikal. Ch. (B) **10,** 189.

(31) D. Chalonge und E. Vassy, C. R. **198,** 1318, 1934.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Professor Bodenstein und Herrn Dr. Steiner für ihr stets förderndes Interesse meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Als Sohn des Studienrates Wilhelm Salow wurde ich, Helmut Salow, am 1. September 1910 in Potsdam geboren. Im Jahre 1929 bestand ich am Potsdamer Victoria-Gymnasium die Reifeprüfung. Ich wandte mich dem Studium der Physik, Chemie und Mathematik zu, zuerst drei Semester in Göttingen, danach an der Universität in Berlin. Seit dem Wintersemester 1931/32 war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Meine Lehrer waren in Göttingen: Courant, Herglotz, Pohl, Frank, Reich, Windaus, in Berlin: R. von Mises, Bieberbach Schrödinger, Grotrian, Pringsheim, Hettner, Bodenstein, Riesenfeld. Köhler, Spranger.